

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2003年10月16日 (16.10.2003)

PCT

(10)国際公開番号
WO 03/084973 A1

(51)国際特許分類7: C07F 15/00, C08G 61/12, C09K 11/06, H05B 33/14

(21)国際出願番号: PCT/JP03/03494

(22)国際出願日: 2003年3月24日 (24.03.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2002-86173 2002年3月26日 (26.03.2002) JP
特願2002-86174 2002年3月26日 (26.03.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 5番 33号 Osaka (JP).

(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 小林 諭 (KOBAYASHI,Satoshi) [JP/JP]; 〒305-0005 茨城県 つくば市 梅園2-13-1-1-201 Ibaraki (JP). 三上 智司 (MIKAMI,Satoshi) [JP/JP]; 〒665-0871 兵庫県 宝塚市 中山五月台1-4-6 Hyogo (JP).

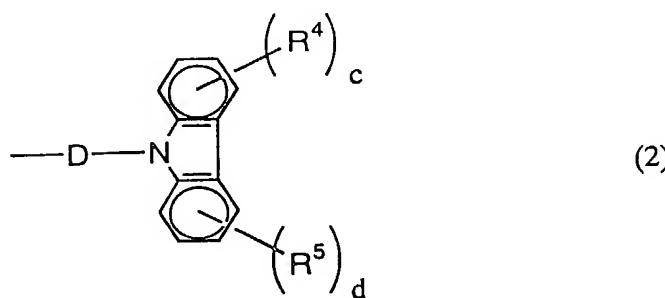
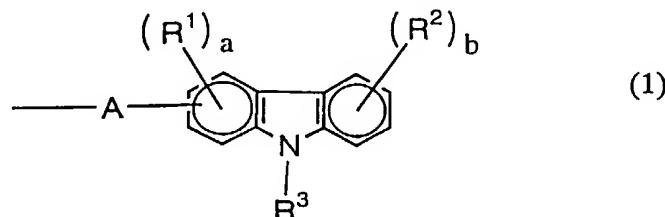
(74)代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO,Masayuki et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 5番 33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, [続葉有])

(54)Title: METAL COMPLEXES AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54)発明の名称: 金属錯体化合物および有機エレクトロルミネッセンス素子



(57)Abstract: Metal complexes characterized by having a metal complex structure permitting luminescence from the triplet excited state and a monovalent group represented by the general formula (1) or (2); and luminescent devices made by using the same. The metal complexes are superior to luminescent materials of the prior art in luminous efficiency and can form luminescent layers by coating. (1) [wherein A is arylene or the like; R¹ and R² are each independently halogeno or the like; R³ is alkyl or the like; a is an integer of 0 to 3; and b is an integer of 0 to 4] (2) [wherein D is arylene or the like; R⁴ and R⁵ are each independently halogeno or the like; and c and d are each an integer of 0 to 4.]

WO 03/084973 A1

[続葉有]



AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

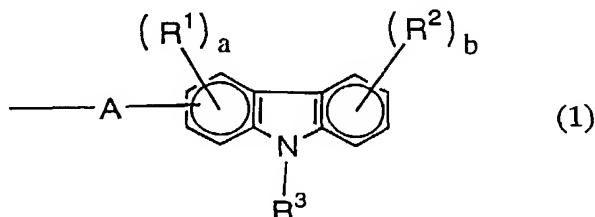
添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

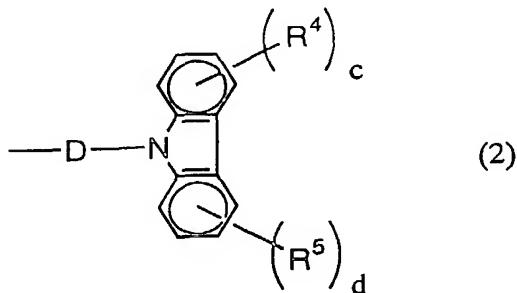
(57) 要約:

三重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有し、かつ下記式 (1) または (2) で示される 1 価の基を有することを特徴とする金属錯体化合物および該金属錯体化合物を用いた発光素子。

該金属錯体化合物は、従来の発光材料よりもさらに発光効率に優れ、塗布法により発光層を形成しうる。



(式 (1) 中、 A はアリーレン基等である。 R¹ および R² はそれぞれ独立にハロゲン原子等、 R³ はアルキル基等、 a は 0 ~ 3 の整数、そして b は 0 ~ 4 の整数を示す。)



(式 (2) 中、 D はアリーレン基等である。 R⁴ および R⁵ はそれぞれ独立にハロゲン原子等、そして c 、 d は 0 ~ 4 の整数を示す。)

明細書

金属錯体化合物および有機エレクトロルミネッセンス素子

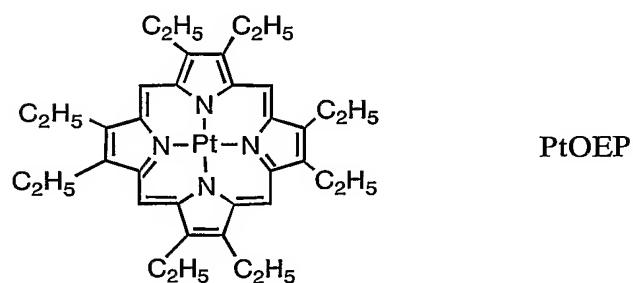
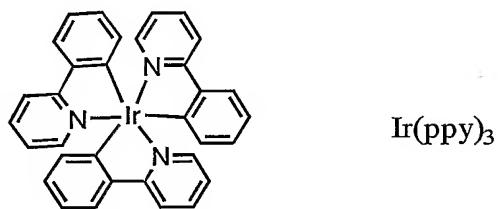
5 技術分野

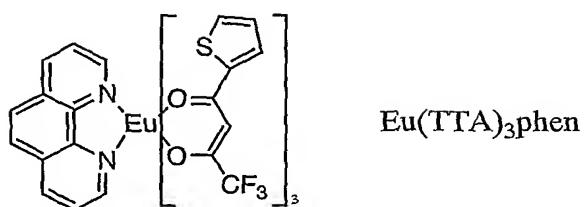
本発明は新規金属錯体化合物、および当該金属錯体化合物を発光体として用いた発光素子に関する。

背景技術

発光素子の発光層に用いる可視領域に発光を有する発光材料として、3
10 重項励起状態からの発光を示す金属錯体（以下、3重項発光錯体ということがある）を用いた素子が知られている。

3重項発光錯体としては、例えば、イリジウムを中心金属とするIr(ppy)₃ (Appl.Phys.Lett., 75, 4 (1999))、白金を中心金属とする、PtOEP (Nature, 395, 151 (1998))、ユーロピウムを中心金属とするEu(TTA)₃phen (Jpn. J. Appl. Phys., 34, 1883 (1995))等が知られている。



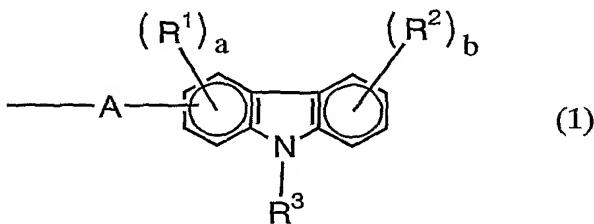


しかしながら、上記公知の3重項発光錯体を用いて発光層を形成するには、通常真空蒸着法等の方法しか使用されず、塗布法により発光層を形成するこ
5 とが難しかった。

発明の開示

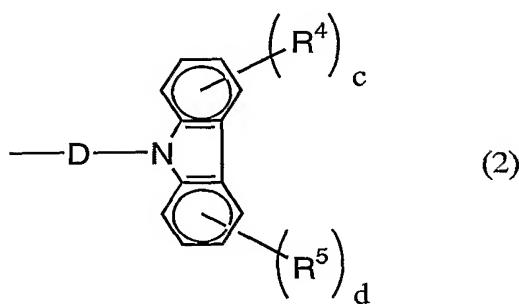
本発明の目的は、上記の発光材料よりもさらに発光効率に優れ、可視領域
に燐光を有する金属錯体化合物を提供することにある。また、本発明の目的は
、3重項発光錯体構造を分子内に有し、塗布法により発光層を形成しうる新規な
10 金属錯体化合物および該錯体化合物を用いた発光素子を提供することにある。

すなわち、本発明は、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有し、下記一般式(1)または(2)で示される1価の基を有する金属錯体化合物
を提供する。該錯体化合物は塗布法により高効率の発光層を形成しうる。



(式(1)中、Aは、単結合または共役系の2価の基である。R¹およびR²は
それぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アル
キルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリール
チオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリール
20 アルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリール
アルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリール
アルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す

。R³は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、または1価の複素環基を示す。aは、0～3の整数を示す。bは、0～4の整数を示す。aが2以上の場合、複数あるR¹は、同一であっても、異なっていてもよい。bが2以上の場合、複数あるR²は、同一であっても、異なっていてもよい。)



(式(2)中、Dは、単結合または共役系の2価の基である。R⁴、R⁵は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。c、dは、それぞれ独立に0～4の整数を示す。cが2以上の場合、複数あるR⁴は、同一であっても、異なっていてもよい。dが2以上の場合、複数あるR⁵は、同一であっても、異なっていてもよい。)

発明を実施するための最良の形態

本発明において3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造とは、3重項発光錯体から誘導された構造をいう。

3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造の母体である3重項発光錯体について説明する。3重項発光錯体とは通常重金属錯体であり、例えば、該錯体から燐光発光を発生し得る錯体をいう。ただし、この燐光発光に加えて蛍光発光が観測される錯体も含まれる。

3重項発光錯体としては、従来から低分子系のEL発光性材料として利用されてきたものであり、これらの材料は例えばNature, (1998), 395, 151、Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4、Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105(Organic Light-Emitting Materials and Devices I V), 119、J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304、Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596、Syn. Met., (1998), 94(1), 103、Syn. Met., (1999), 99(2), 1361、Adv. Mater., (1999), 11(10), 852 に開示されている。

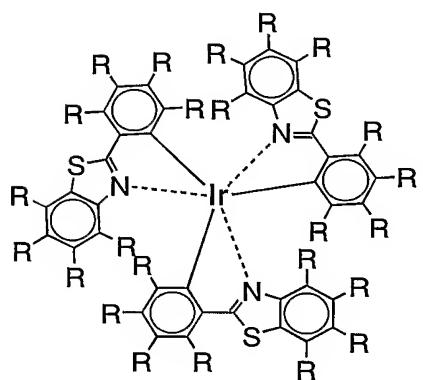
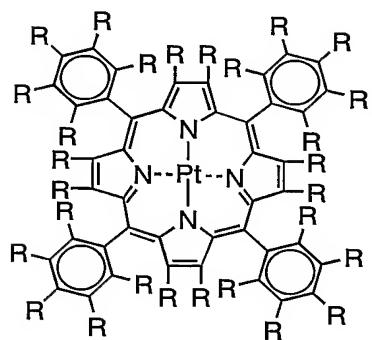
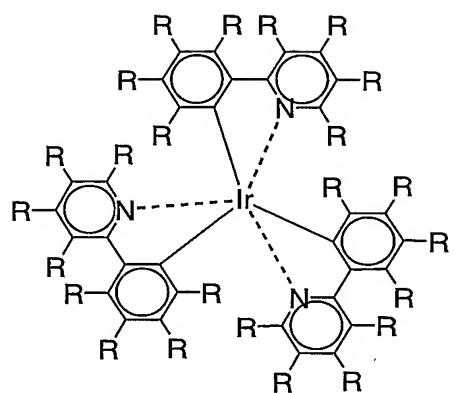
本発明における3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造の中心金属は、通常、原子番号50以上の原子で、該錯体にスピン-軌道相互作用があり、1重項状態と3重項状態間の項間交差が起きうる金属である。

該中心金属としては、例えば、レニウム、イリジウム、オスミウム、スカンジウム、イットリウム、白金、金、およびランタノイド類のユーロピウム、テルビウム、ツリウム、ディスプロシウム、サマリウム、プラセオジウム、ガドリニウムなどが挙げられ、イリジウム、白金、金、ユーロピウムが好ましく、イリジウム、白金、金が特に好ましく、イリジウムが最も好ましい。

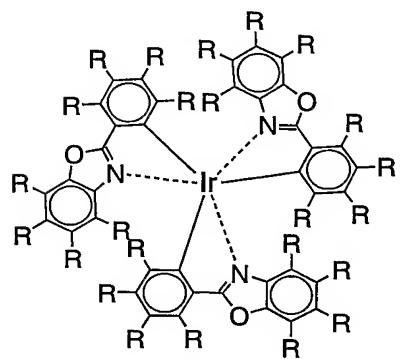
3重項発光錯体の配位子は、通常有機配位子であり、その炭素数は、通常3～60程度である。

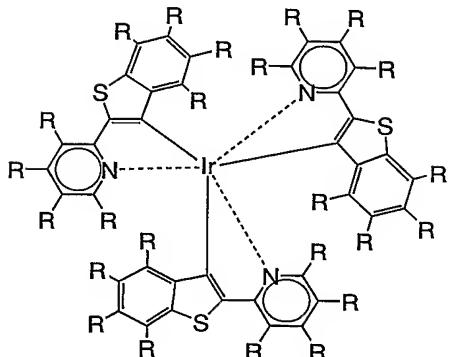
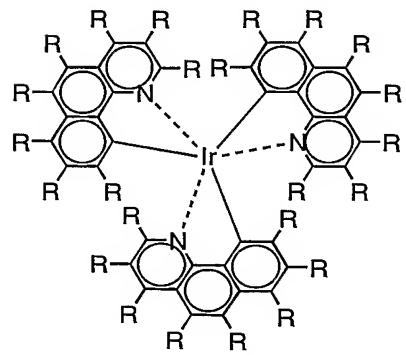
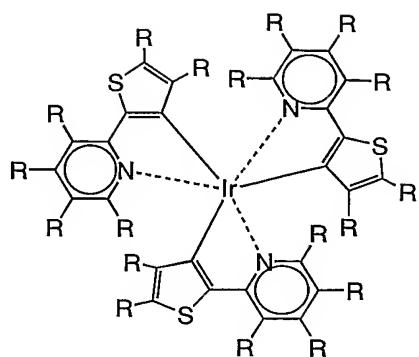
3重項発光錯体の配位子としては、例えば、8-キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体、2-フェニル-ピリジンおよびその誘導体、2-フェニル-ベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-フェニル-ベンゾキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などが挙げられる。

3重項発光錯体としては、例えば、以下のものがあげられる。

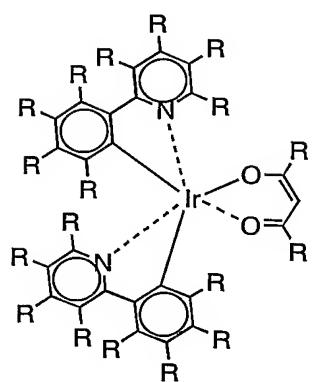


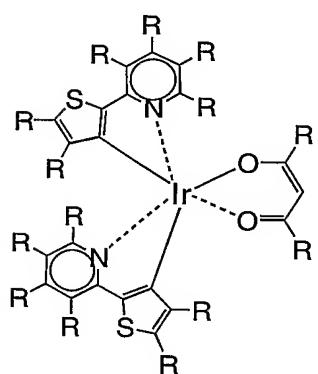
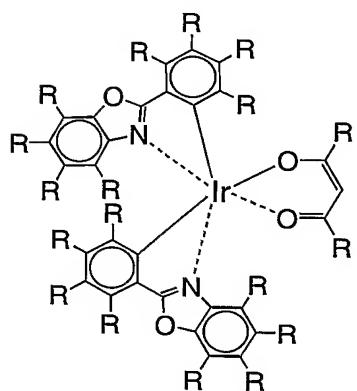
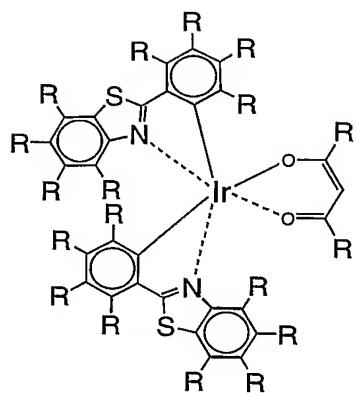
5

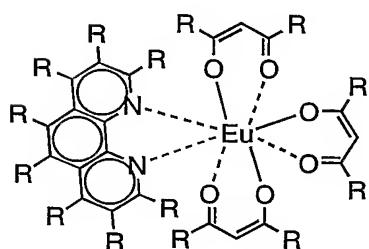
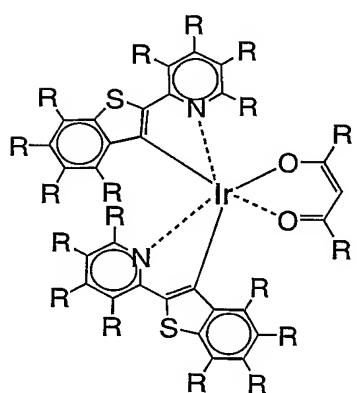
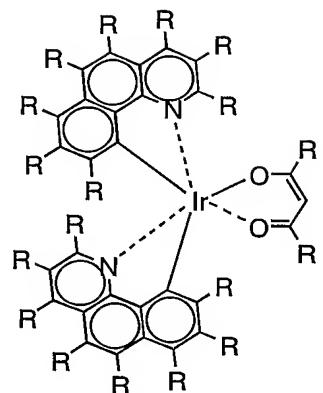




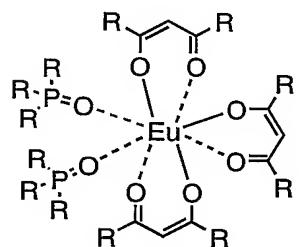
5

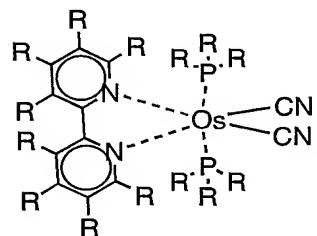
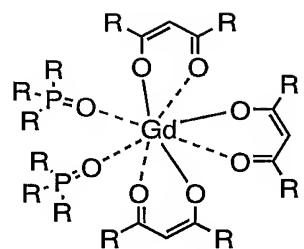




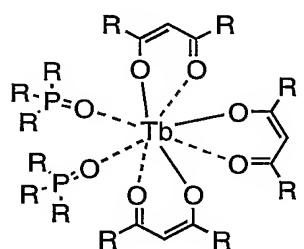
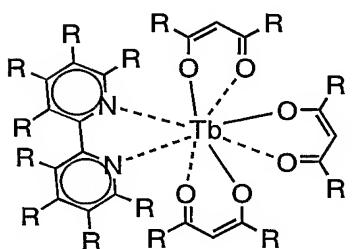
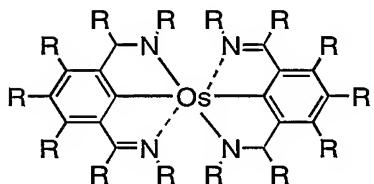


5

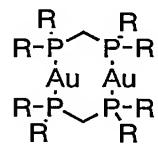




5



10



ここで、Rは、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、1価の複素環基、上記式（1）で示される基および上記式（2）で示される基からなる群から選ばれる基を示す。Rの例のうち、溶媒への溶解性を高めるためには、1つ以上に環状または長鎖のあるアルキル鎖が含まれることが好ましく、シクロペニチル基、シクロヘキシル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が例示される。また、2つの置換基が連結されて環を形成していても良い。さらに、アルキル鎖の一部の炭素原子がヘテロ原子を含む基で置き換えられていてもよく、それらのヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

15 ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、よう素が例示される。

アルキル基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

25 アルコキシ基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、

ヘキシリオキシ基、シクロヘキシリオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシリオキシ基、ノニルオキシ基、デシリオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシリ基、5 パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシリオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシリオキシ基、デシリオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有してもよい。炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、シクロペンチルチオ基、ヘキシリチオ基、シクロヘキシリチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシリチオ基、ノニルチオ基、デシリチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシリチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシリチオ基、デシリチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

アルキルアミノ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジアルキルアミノ基でもよく、炭素数は通常1～40程度であり、具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ヘキシリアミノ基、シクロヘキシリアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシリアミノ基、ノニルアミノ基、デシリアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシリアミノ基、ジシクロヘキシリアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘ

キシリアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシリアミノ基、デシリアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

アルキルシリル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～60程度であり、具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリーi-プロピルシリル基、ジメチル-i-プロピリシリル基、ジエチル-i-プロピルシリル基、t-ブチルシリルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシリジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシリ-ジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシリジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシリジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシリ-ジメチルシリル基、デシリジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基が好ましい。

アリール基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル基(C₁～C₁₂は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。)、C₁～C₁₂アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ペンタフルオロフェニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル基が好ましい。

アリールオキシ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェノキシ基、C₁～C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基、ピリジルオキシ基、ピリダジニルオキシ基、ピリミジルオキシ基、ピラジルオキシ基、トリアジルオキシ基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェノキシ基が好ましい。

アリールチオ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数

は通常 6～60 程度であり、具体的には、フェニルチオ基、C₁～C₁₂ アルコキシフェニルチオ基、C₁～C₁₂ アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペントフルオロフェニルチオ基、ピリジルチオ基、ピリダジニルチオ基、ピリミジルチオ基、ピラジルチオ基、トリアジルチオ基など 5 が例示され、C₁～C₁₂ アルコキシフェニルチオ基、C₁～C₁₂ アルキルフェニルチオ基が好ましい。

アリールアミノ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常 6～60 程度であり、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C₁～C₁₂ アルコキシフェニルアミノ基、ジ(C₁～C₁₂ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C₁～C₁₂ アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペントフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基などが例示され、C₁～C₁₂ アルキルフェニルアミノ基、ジ(C₁～C₁₂ アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

アリールシリル基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常 6～60 程度であり、トリフェニルシリル基、トリー-p-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示される。

アリールアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常 7～60 程度であり、具体的には、フェニル-C₁～C₁₂ アルキル基、C₁～C₁₂ アルコキシフェニル-C₁～C₁₂ アルキル基、C₁～C₁₂ アルキルフェニル-C₁～C₁₂ アルキル基、1-ナフチル-C₁～C₁₂ アルキル基、2-ナフチル-C₁～C₁₂ アルキル基などが例示され、C₁～C₁₂ アルコキシフェニル-C₁～C₁₂ アルキル基、C₁～C₁₂ アルキルフェニル-C₁～C₁₂ アルキル基が好ましい。

アリールアルコキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常 7～60 程度であり、具体的には、フェニル-C₁～C₁₂ アルコキシ基、C₁～C₁₂ アルコキシフェニル-C₁～C₁₂ アルコキシ基、C₁～C₁₂ アルキルフ

エニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{1-2}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルコキシ基が好ましい。

5 アリールアルキルチオ基としては、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{1-2}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルチオ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルチオ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルチオ基などが例示され
10 、 $C_1 \sim C_{1-2}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルチオ基が好ましい。

アリールアルキルアミノ基としては、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{1-2}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{1-2}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキル)アミノ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルアミノ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキル)アミノ基が好ましい。

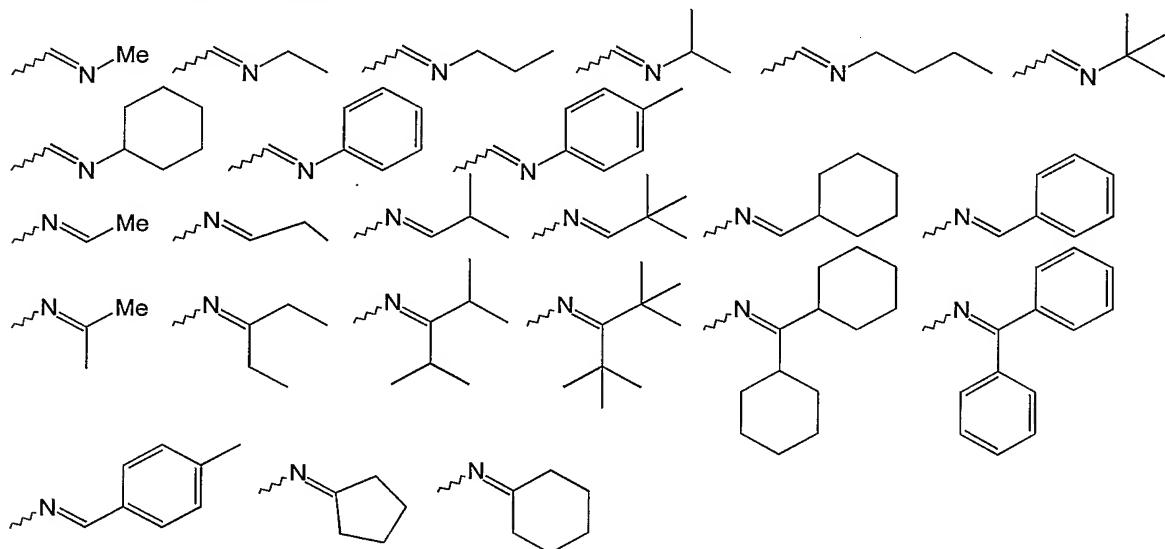
20 アリールアルキルシリル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{1-2}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルシリル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルシリル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルシリル基、フェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルジメチルシリル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{1-2}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{1-2}$ アルキルシリル基が好ましい。

アシリル基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基

、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

アシリルオキシ基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペ
5 ナンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

イミノ基は、炭素数2～20程度であり、具体的には、以下の構造式で示される化合物などが例示される。



10 アミド基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基などが
15 例示され、スクシンイミド基、フタル酸イミド基などのイミド類も含まれる。

アリールアルケニル基としては、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、2-ナフチル- C_1

～C₁～C₂ アルケニル基などが例示され、C₁～C₁～C₂ アルコキシフェニル-C₁～C₂ アルケニル基、C₁～C₁～C₂ アルキルフェニル-C₁～C₁～C₂ アルケニル基が好ましい。

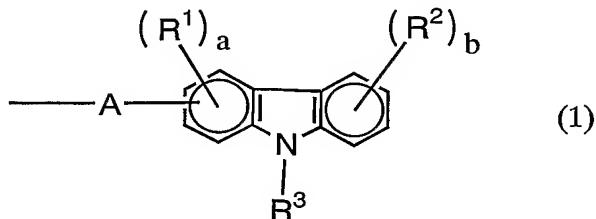
アリールアルキニル基としては、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル-C₁～C₁～C₂ アルキニル基、C₁～C₁～C₂ アルコキシフェニル-C₁～C₁～C₂ アルキニル基、C₁～C₁～C₂ アルキルフェニル-C₁～C₁～C₂ アルキニル基、1-ナフチル-C₁～C₁～C₂ アルキニル基、2-ナフチル-C₁～C₁～C₂ アルキニル基などが例示され、C₁～C₁～C₂ アルコキシフェニル-C₁～C₁～C₂ アルキニル基、C₁～C₁～C₂ アルキルフェニル-C₁～C₁～C₂ アルキニル基が好ましい。

1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常4～60程度であり、具体的には、チエニル基、C₁～C₁～C₂ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C₁～C₁～C₂ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、C₁～C₁～C₂ アルキルチエニル基、ピリジル基、C₁～C₁～C₂ アルキルピリジル基が好ましい。

さらに、R中のアリール基や1価の複素環基は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

本発明の金属錯体化合物は、下記式(1)または(2)で示される1価の基を有する。これにより、発光効率を高めることができる。

20



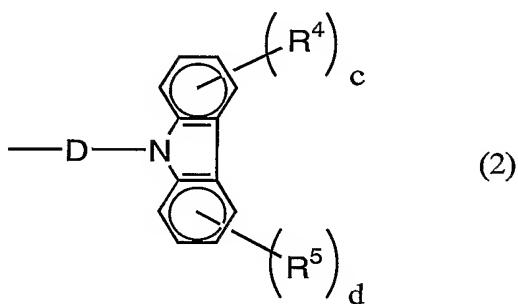
25

式中、Aは、単結合または共役系の2価の基である。R¹およびR²はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールア

ルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。

R³ は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、または1価の複素環基を示す。a は、0～3 の整数を示す。b は、0～4 の整数を示す。a が 2 以上の場合、複数ある R¹ は、同一であっても、異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。b が 2 以上の場合、複数ある R² は、同一であっても、異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

10



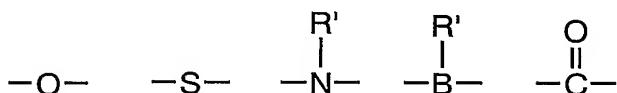
式中、D は、単結合または共役系の 2 価の基である。R⁴ および R⁵ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。c、d は、それぞれ独立に 0～4 の整数を示す。c が 2 以上の場合、複数ある R⁴ は、同一であっても、異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。d が 2 以上の場合、複数ある R⁵ は、同一であっても、異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。)

R¹ 乃至 R⁵ におけるハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ

基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、1価の複素環基
5 としては、上記Rとして例示のものと同様である。

AまたはDにおける共役系の2価の基とは、非局在π電子対または不対電子または孤立電子対が共鳴に加わって共鳴構造が存在する基を表し、ビニレン基、アセチレン基、アリーレン基、2価の複素環基、以下に示す結合単位、およびこれらの基の2つ以上の組合せが挙げられる

10

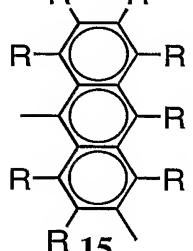
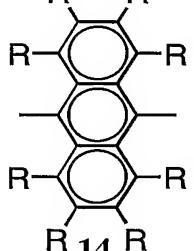
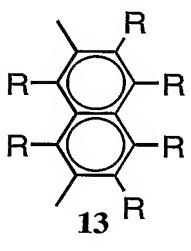
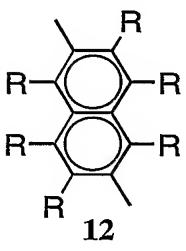
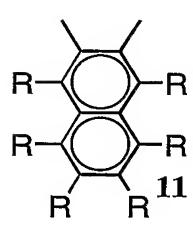
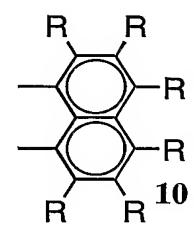
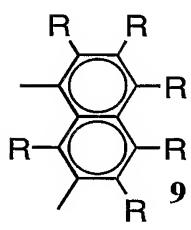
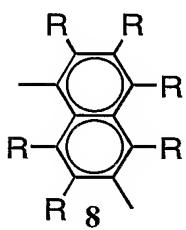
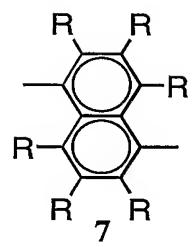
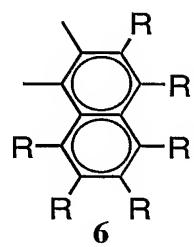
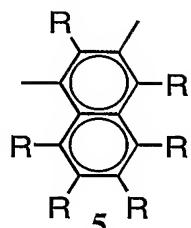
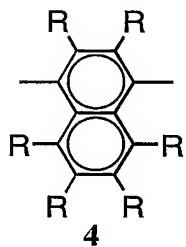
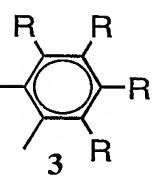
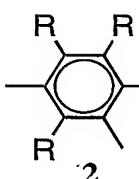
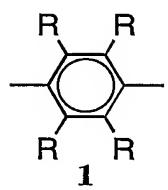


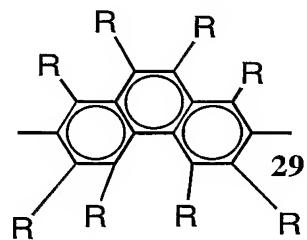
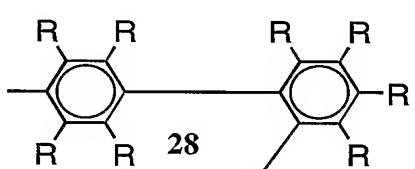
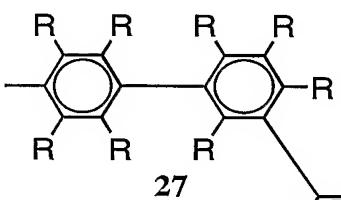
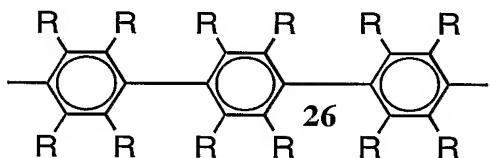
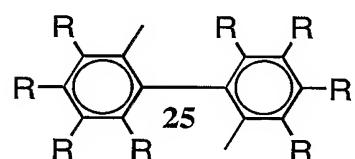
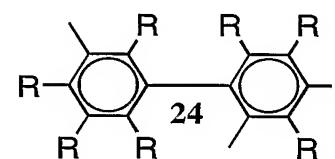
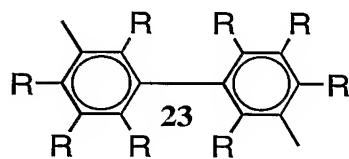
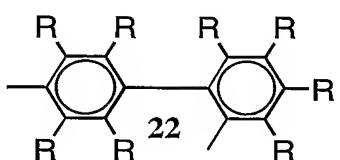
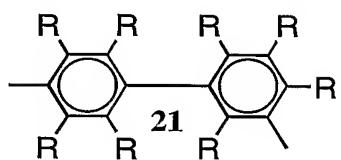
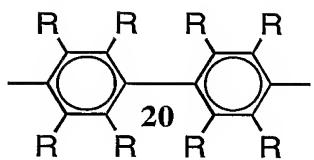
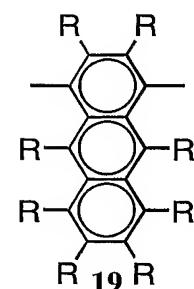
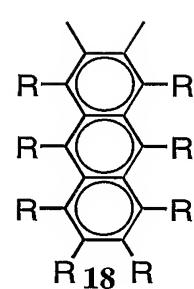
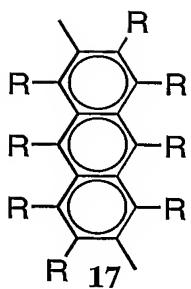
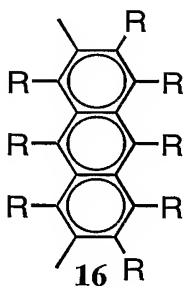
(式中、R'はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基または1価の複素環基を示す。)

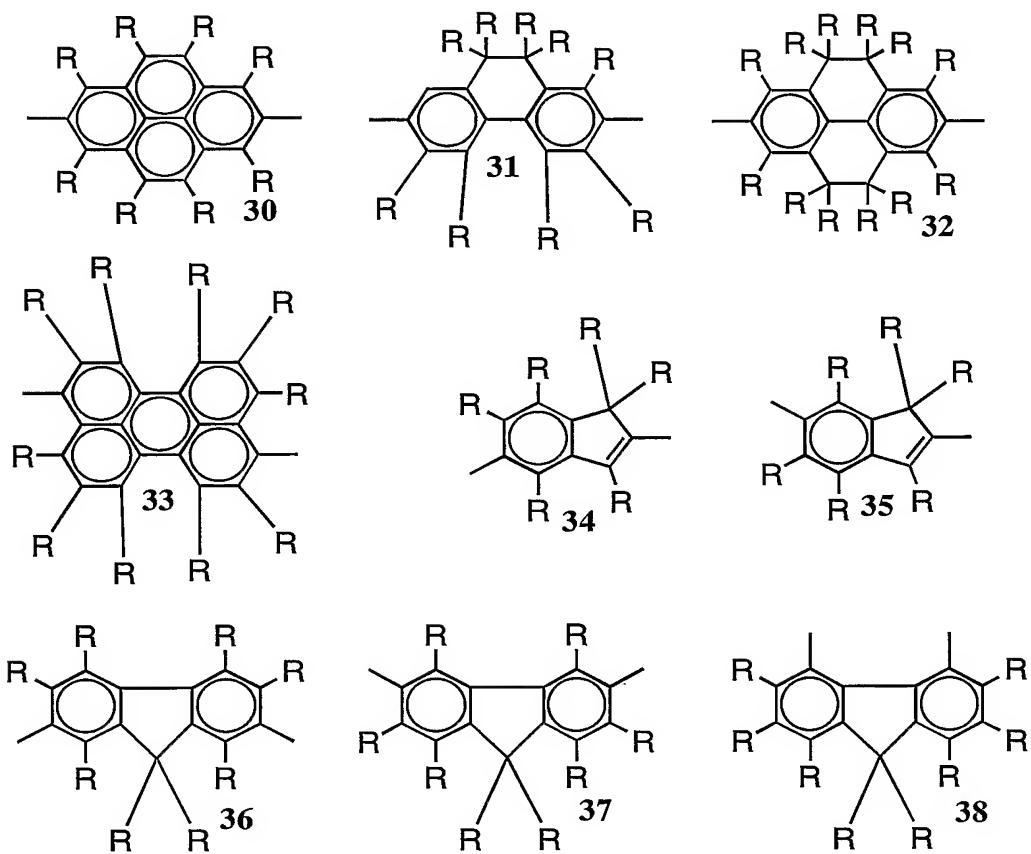
15

アリーレン基としては、通常炭素数6～60、好ましくは6～20であり、フェニレン基（例えば、下図の式1～3）、ナフタレンジイル基（下図の式4～13）、アントラセニレン基（下図の式14～19）、ビフェニレン基（下図の式20～25）、トリフェニレン基（下図の式26～28）、縮合環化合物基（下図の式29～38）などが例示される。なおアリーレン基の炭素数には、置換基Rの炭素数は含まれない。

20







本発明において、2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は、通常4～60、好ましくは4～20である。なお2価の複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

10 ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基；ピリジンジイル基（下図の式39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式45～48）、キノリンジイル基（下図の式49～63）、キノキサリンジイル基（下図の式64～68）、アクリジンジイル基（下図の式69～72）、ビピリジルジイル基（下図の式73～75）、フェナントロリンジイル基（下図の式76～78）、など。

15 ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含みフルオレン構造

を有する基（下図の式 79～93）。また、窒素原子を含む式 82～84 のカルバゾールやトリフェニルアミンジイル基などの芳香族アミンモノマーを有していることが発光効率の点で望ましい。

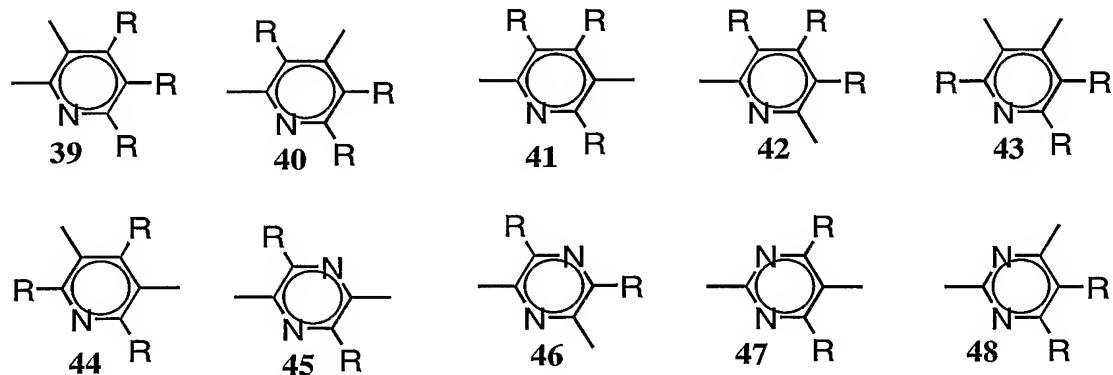
5 ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基：（下図の式 94～98）が挙げられる。

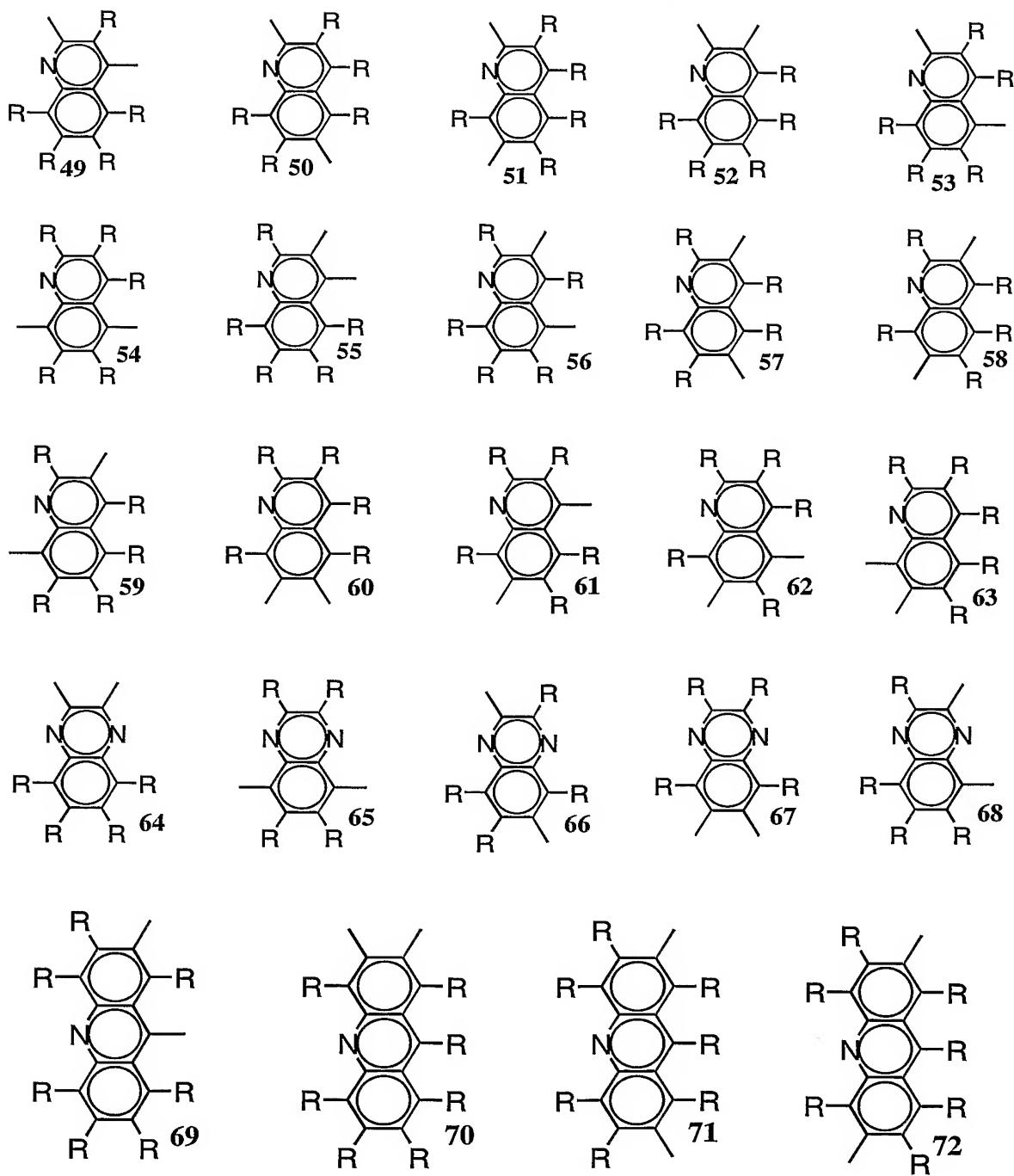
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環縮合複素環基：（下図の式 99～109）、ベンゾチアジアゾール-4,7-ジイル基やベンゾオキサジアゾール-4,7-ジイル基などが挙げられる。

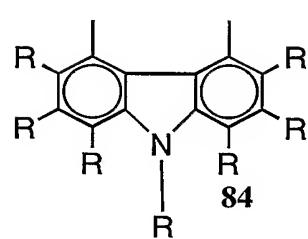
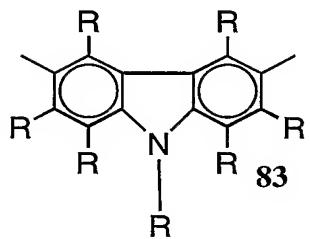
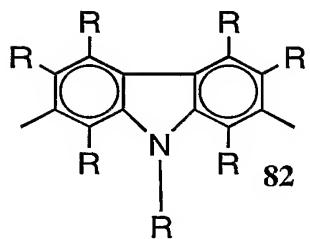
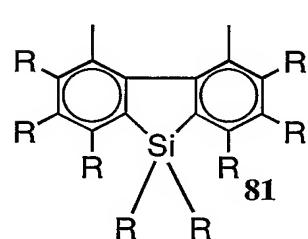
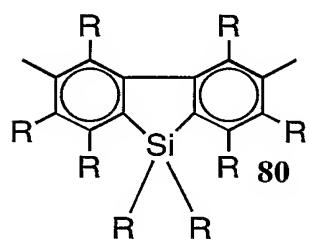
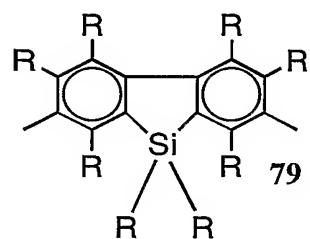
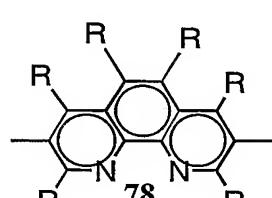
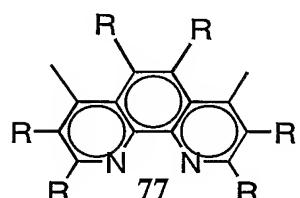
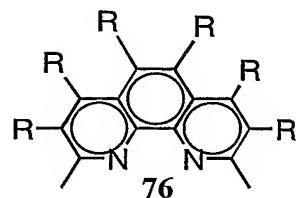
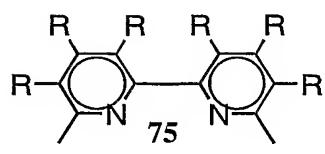
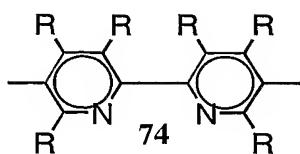
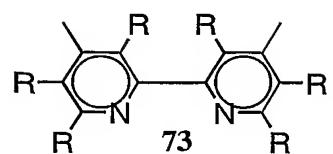
10 ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位で結合し 2 量体やオリゴマーになっている基：（下図の式 110～118）が挙げられる。

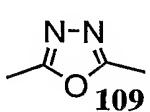
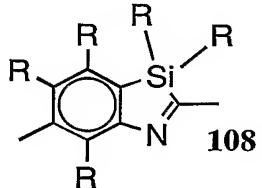
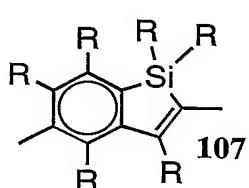
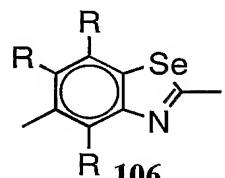
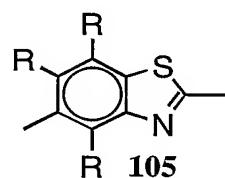
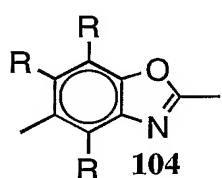
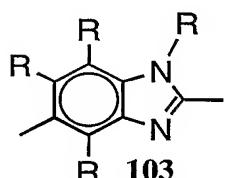
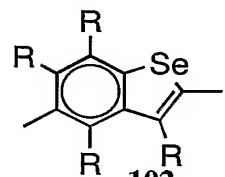
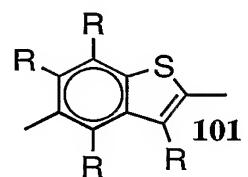
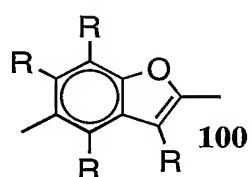
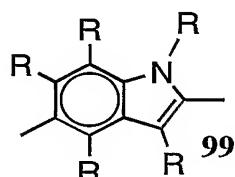
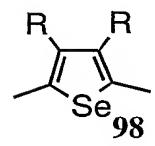
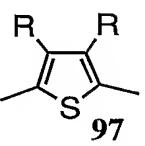
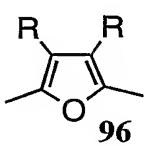
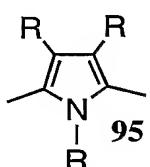
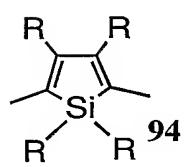
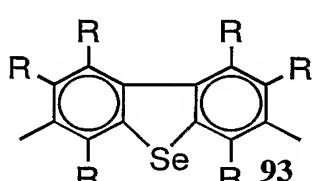
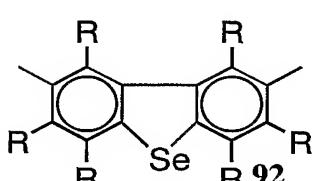
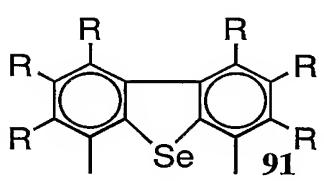
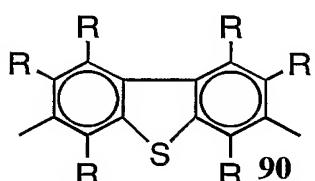
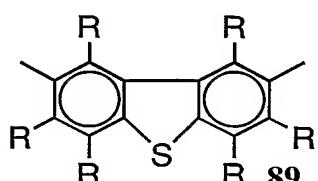
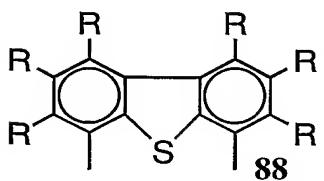
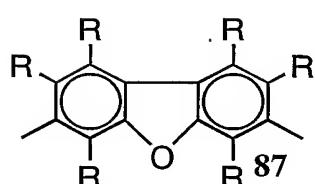
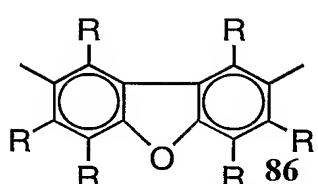
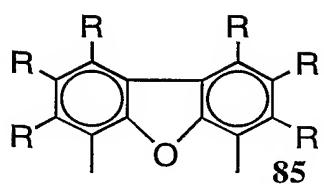
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基：（下図の式 112～118）が挙げられる。

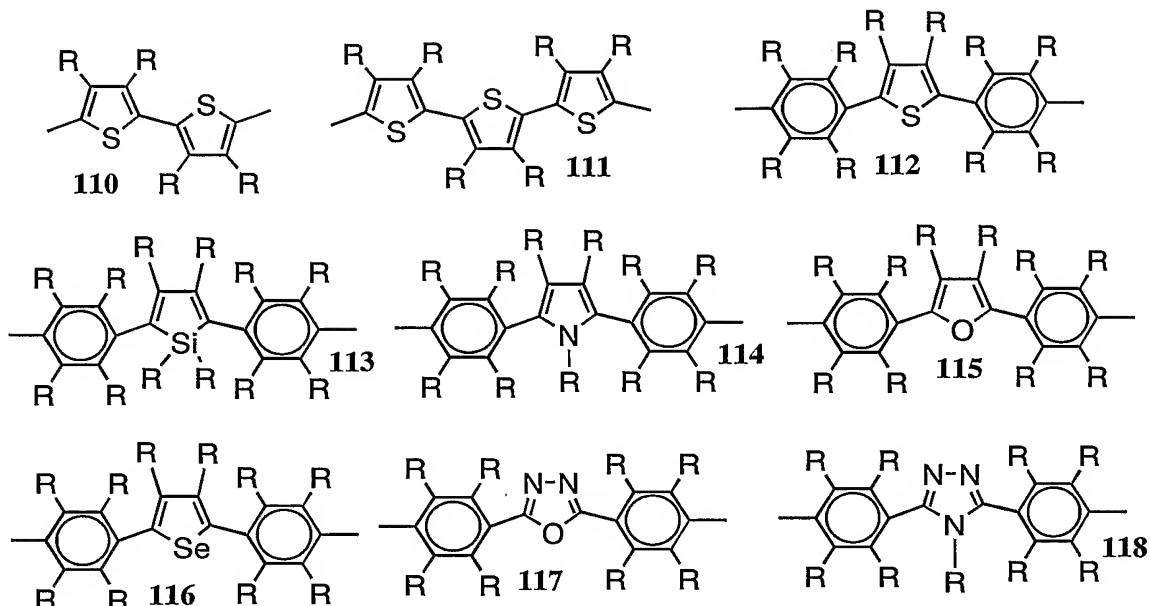
15





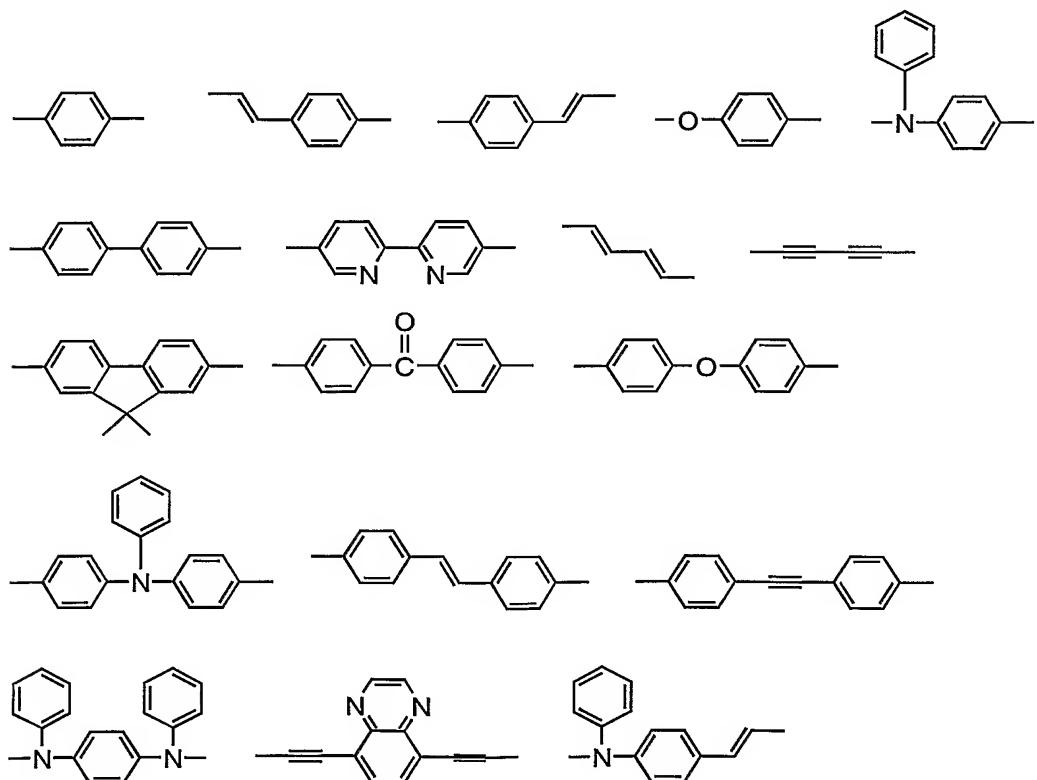




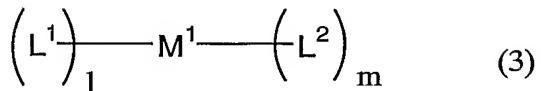


ここで、 R は、上記と同様の基を示す。

AまたはDの具体例として、以下の基が例示されるが、これらに限定され
るものではない。



本発明の錯体は、下記式（3）で示され、可視領域に燐光を有することを特徴とする。



5 ここで可視領域の燐光とは、発光波長が380～800nmの燐光のこと
を表す。

M¹ は、原子番号50以上の原子で、スピン-軌道相互作用により本錯体
において1重項状態と3重項状態間の項間交差を起こしうる金属を示す。M¹ で
示される原子としては、レニウム原子、オスミウム原子、イリジウム原子、白金
10 原子、金原子、ランタン原子、セリウム原子、プラセオジム原子、ネオジム原子
、プロメチウム原子、サマリウム原子、ユーロピウム原子、ガドリニウム原子、
テルビウム原子、ジスプロシウム原子などが例示され、好ましくはレニウム原子
、オスミウム原子、イリジウム原子、白金原子、金原子、サマリウム原子、ユー
ロピウム原子、ガドリニウム原子、テルビウム原子、ジスプロシウム原子であり
15 、より好ましくはイリジウム原子、白金原子、金原子、ユーロピウム原子である
。

L² は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上でM¹ と結合する配位子、ハロゲン原子または水素原子を示す。

ここで、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上でM¹ と結合する配位子としては、0価であっても1価以上であってもよい。
20 アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ
基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリ
ールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールア
ルキルアミノ基、スルホネート基、シアノ基、複素環配位子、カルボニル化合物
25 、エーテル、アミン、イミン、ホスフィン、亜リン酸エステル、およびスルフィ
ドが挙げられ、これらを組合せた多座の配位子であってもよい。

アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリ

ル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基については、上記Rに記載の基が例示される。

複素環配位子としては、ピリジン環、ピロール環、チオフェン環、オキサゾール、フラン環などの複素環類や、これらの複素環から1つの水素原子を除いた1価の配位子が例示される。

アシルオキシ基は、炭素数2～20程度であり、具体的にはアセチルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基が例示される。スルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基が例示される。

カルボニル化合物としては、M¹と酸素原子で配位結合するものであって、一酸化炭素やアセトン、ベンゾフェノンなどのケトン類、アセチルアセトン、アセナフトキノンなどのジケトン類が例示される。

エーテルとしては、M¹と酸素原子で配位結合するものであって、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタンなどが例示される。

アミンとしては、窒素原子でM¹と配位結合するものであり、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、トリフェニルアミン、ジメチルフェニルアミン、メチルジフェニルアミンなどのモノアミン、1,1,2,2-テトラメチルエチレンジアミン、1,1,2,2-テトラフェニルエチレンジアミン、1,1,2,2-テトラメチル-0-フェニレンジアミンなどのジアミンが例示される。

イミンとしては、窒素原子でM¹と配位結合するものであり、例えばベンジリデンアニリン、ベンジリデンベンジルアミン、ベンジリデンメチルアミンなどのモノイミン、ジベンジリデンエチレンジアミン、ジベンジリデン-0-フェニレンジアミン、2,3-ビス(アニリノ)ブタンなどのジイミンが例示される。

ホスフィンとしては、 M^1 とリン原子で配位結合するものであって、トリフェニルホスフィン、トリー- α -トリルホスフィン、トリー- t -ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンが例示される。

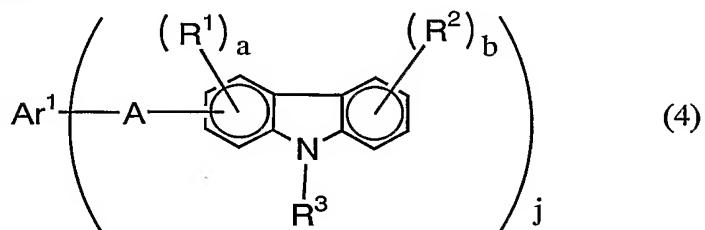
5 亜リン酸エステルとしては、 M^1 とリン原子で配位結合するものであって、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリベンジルホスファイトが例示される。

スルフィドとしては、 M^1 と硫黄原子と配位結合するものであって、ジメチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、チオアニソールが例示される。

10 これらが結合した2座以上の基としてはフェニルピリジン、2-(パラフェニルフェニル)ピリジン、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾチアゾールなど、複素環とベンゼン環が結合した基、2-(4-チオフェン-2-イル)ピリジン、2-(4-フェニルチオフェン-2-イル)ピリジン、2-(ベンゾチオフェン-2-イル)ピリジン、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリンなど、2つ以上の複素環が結合した基、アセチルアセトナート、ジベンゾメチラート、テノイルトリフルオロアセトナートなどのアセトナート類が例示される。

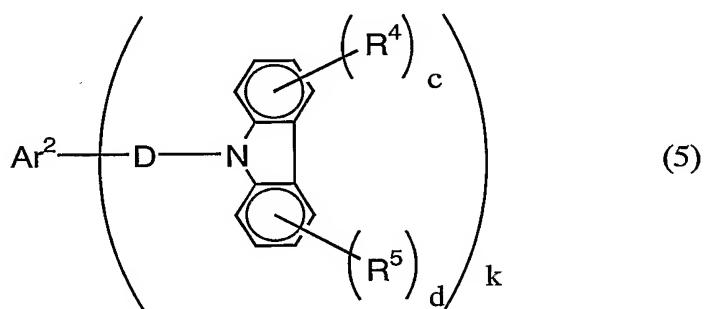
15 1は1～3の整数を示す。mは、0～3の整数を示す。mが2以上の場合、複数ある L^2 は、同一であっても異なっていてもよい。また、1+mは2～6の整数である。

式(3)における L^1 は、以下の式(4)または式(5)で示される配位子を示す。



(ここで、 $A r^1$ は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または磷原子の1つ以上で M^1 と結合し、 j 個の A と共有結合を有する配位子の残基である。 j は、1～3の整数を示す。式中、 $R^1 \sim R^3$ は、 A 、 a 、 b 、 j は上記式(1)中のものと同じ。)

5

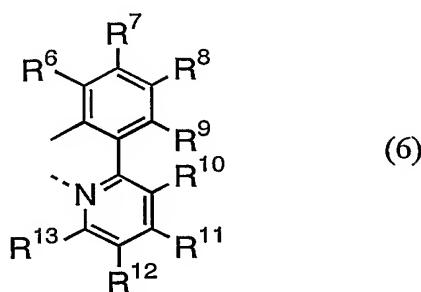


(ここで、 $A r^2$ は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または磷原子の1つ以上で M^1 と結合し、 k 個の D と共有結合を有する配位子の残基である。式中、 R^4 、 R^5 は、 D 、 c 、 d 、 k は上記式(2)中のものと同じ。)

10 化合物の安定性の面で L^1 が少なくとも1つの窒素原子または炭素原子で M^1 に配位することが好ましく、 L^1 が多座配位子であることがより好ましい。発光効率の観点から、 L^1 が上記式(4)で示される配位子である場合が好ましい。

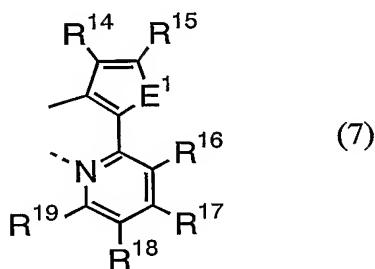
15 また、 L^1 が上記式(5)で示される配位子であり、かつ D が共役系の2価の基である配位子である場合も好ましい。

さらに好ましくは $A r^1$ または $A r^2$ が下記式(6)または(7)で示される1価の配位子である場合である。



20 (ここで、 $R^6 \sim R^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、

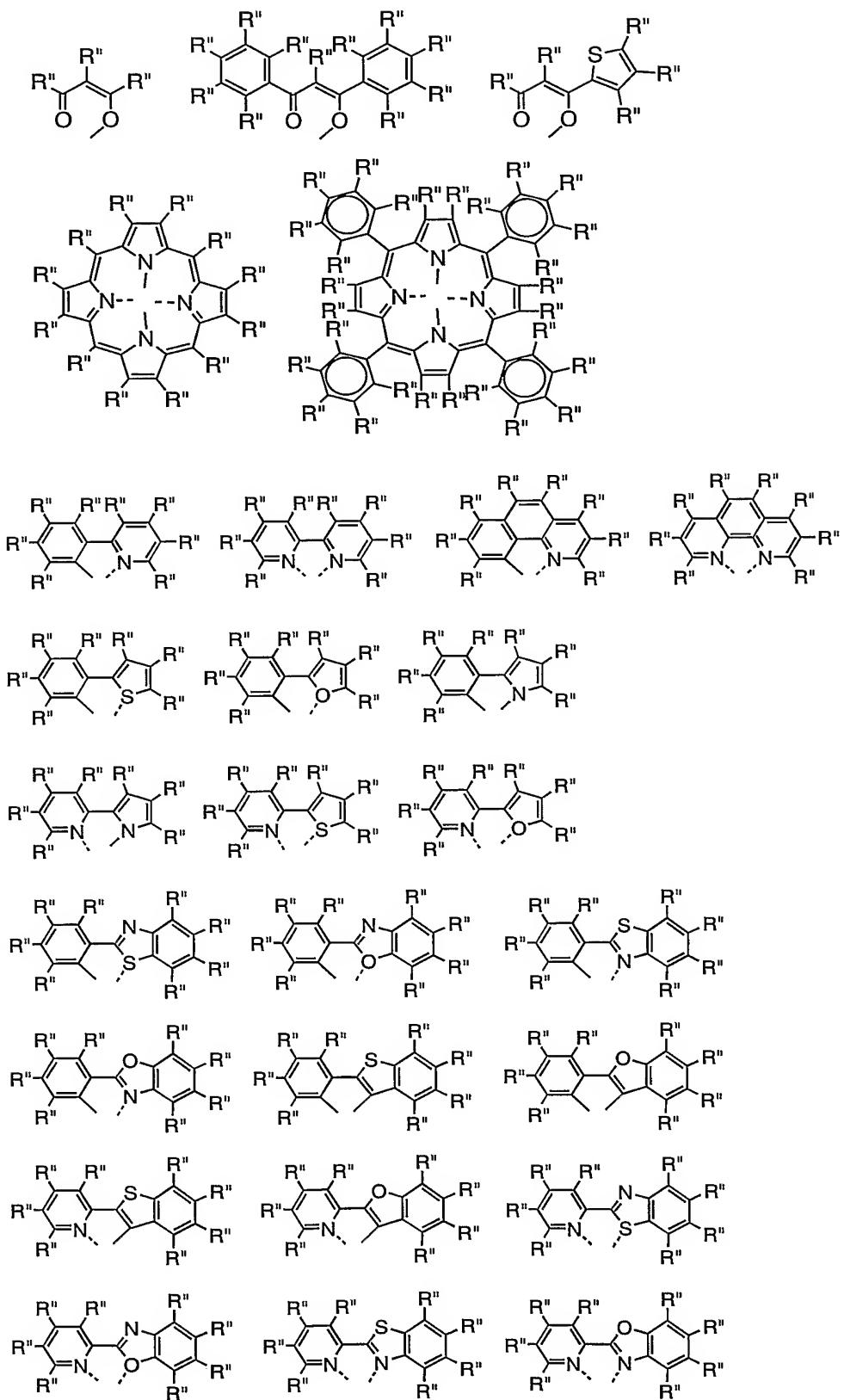
アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、1価の複素環基、または上記式（1）もしくは式（2）で示される基を示し、互いに結合して環を形成してもよい。R⁶～R¹³のうち少なくとも1つは上記式（1）もしくは式（2）で示されるである。）



（式中、E¹は酸素原子または硫黄原子を示す。R¹⁴～R¹⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、1価の複素環基、または上記式（1）もしくは式（2）で示される基を示し、互いに結合して環を形成してもよい。R¹⁴～R¹⁹のうち少なくとも1つは上記式（1）もしくは式（2）で示される基である。）

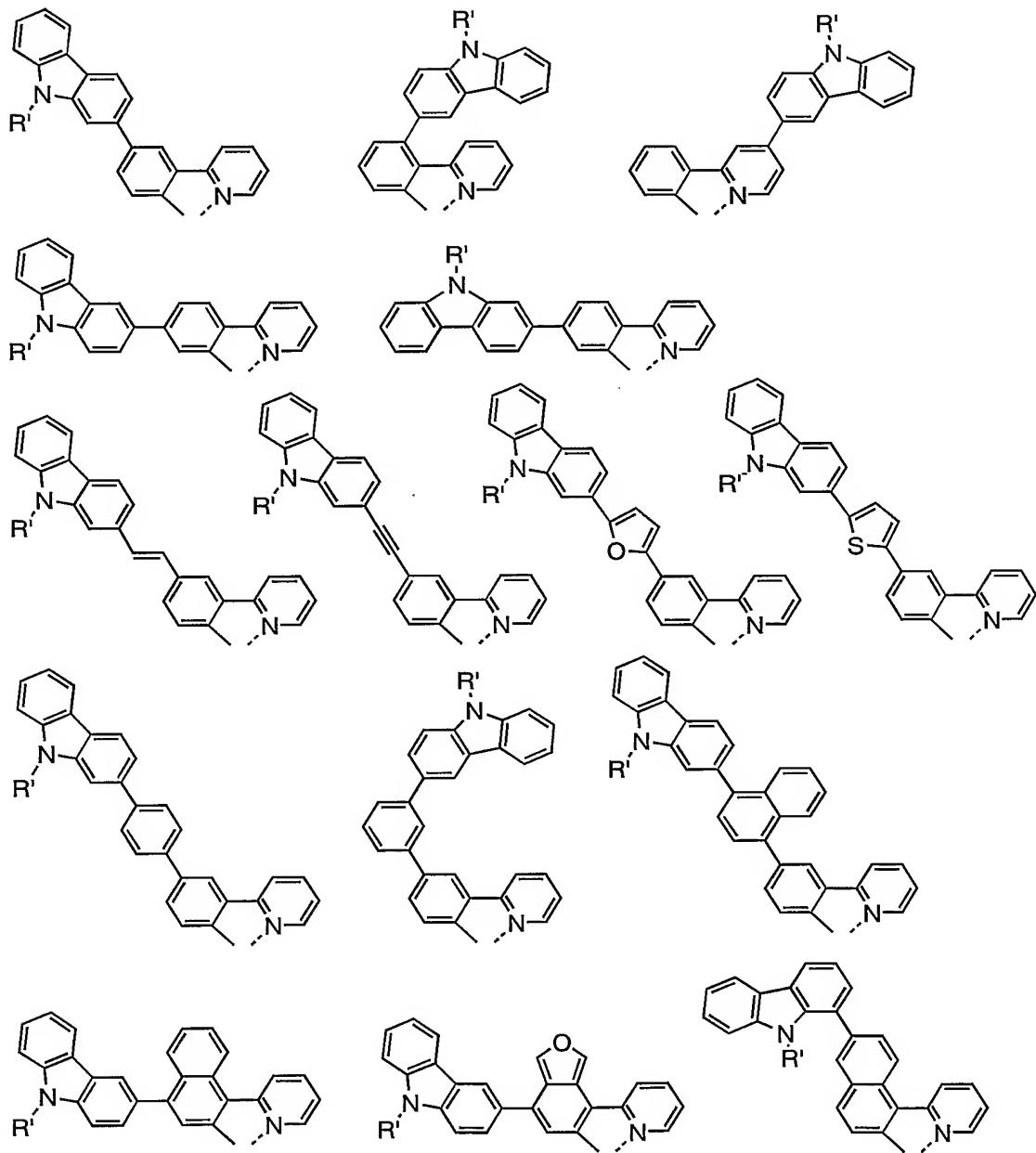
また、発光効率の点でM¹がイリジウム原子、白金原子、金原子またはユーロピウム原子であることが好ましい。

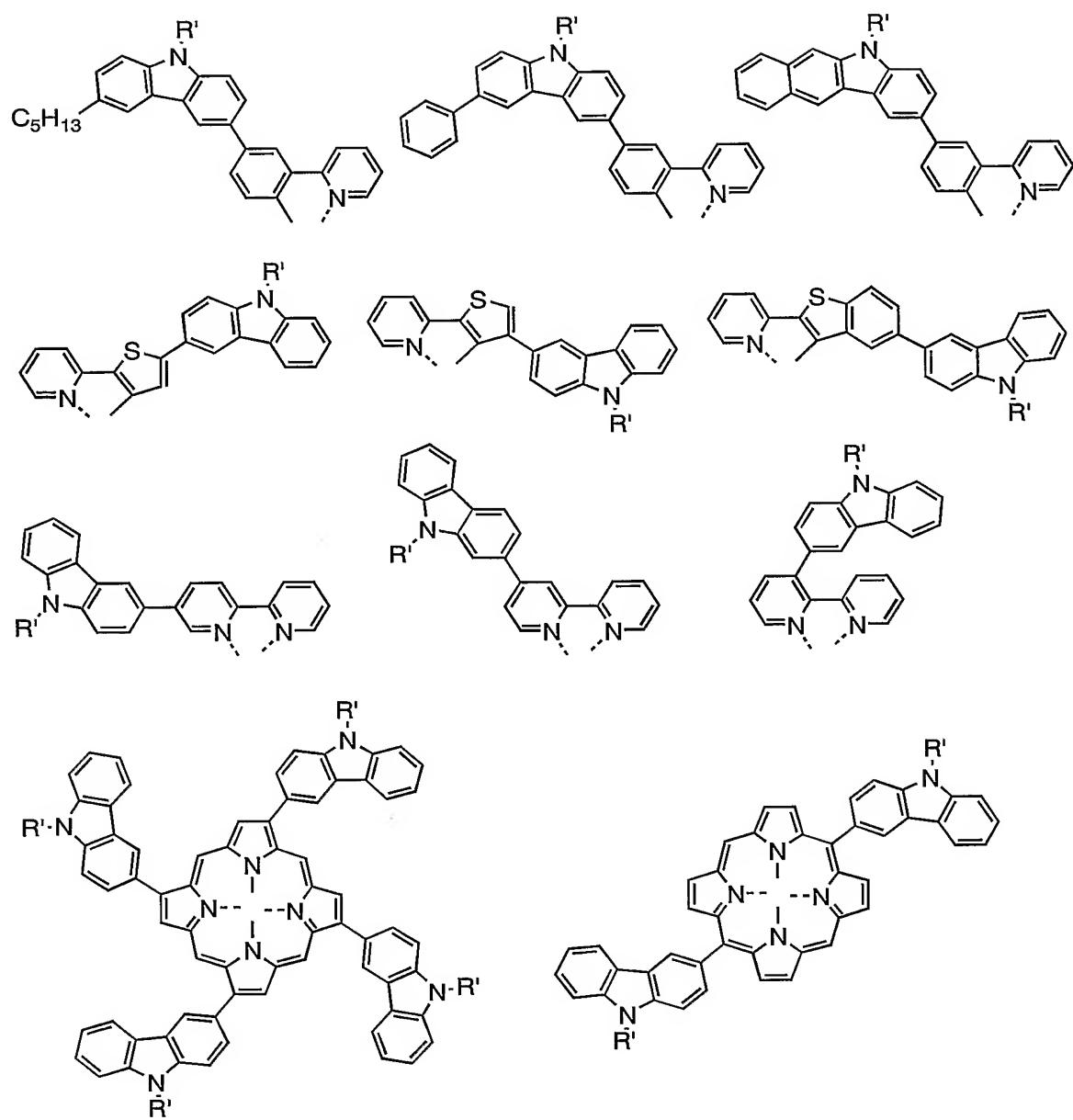
L¹としては、以下のものが例示される。



ここに、R”は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、
アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリー
ル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル
基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、ア
リールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ
基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シア
ノ基、1価の複素環基、または上記式（1）もしくは式（2）で示される基を示
す。具体的には、上記Rに記載の基が例示される。但し、各配位子中、少なくと
も1つのR”は上記式（1）もしくは式（2）で示されるである。R”は互いに
10 結合して環を形成してもよい。溶媒への溶解性を高めるために、R”の少なくと
も1つが長鎖のアルキル基を含むことが好ましい。

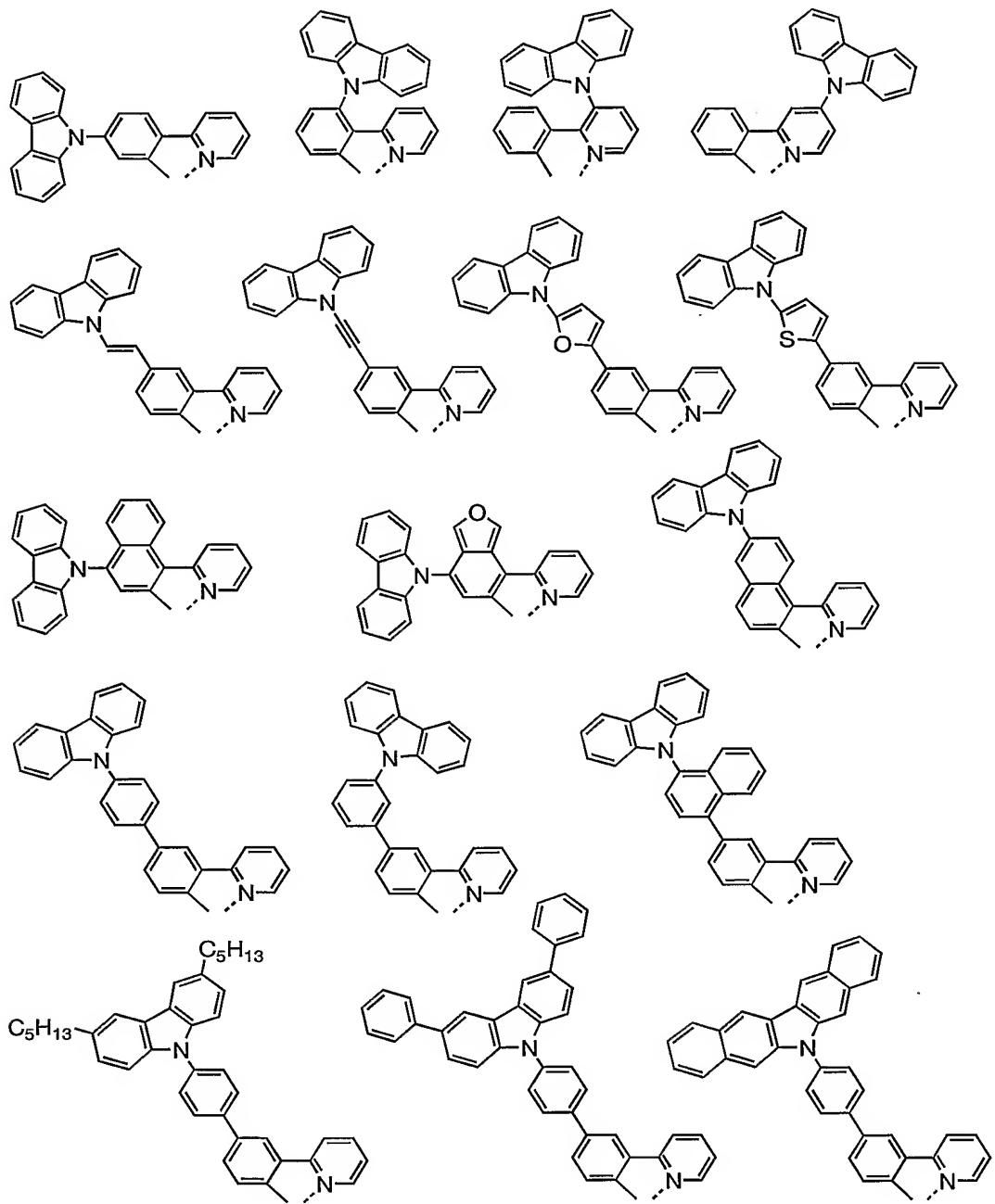
(4) 式で示される L^1 としては、下記のものが例示される。

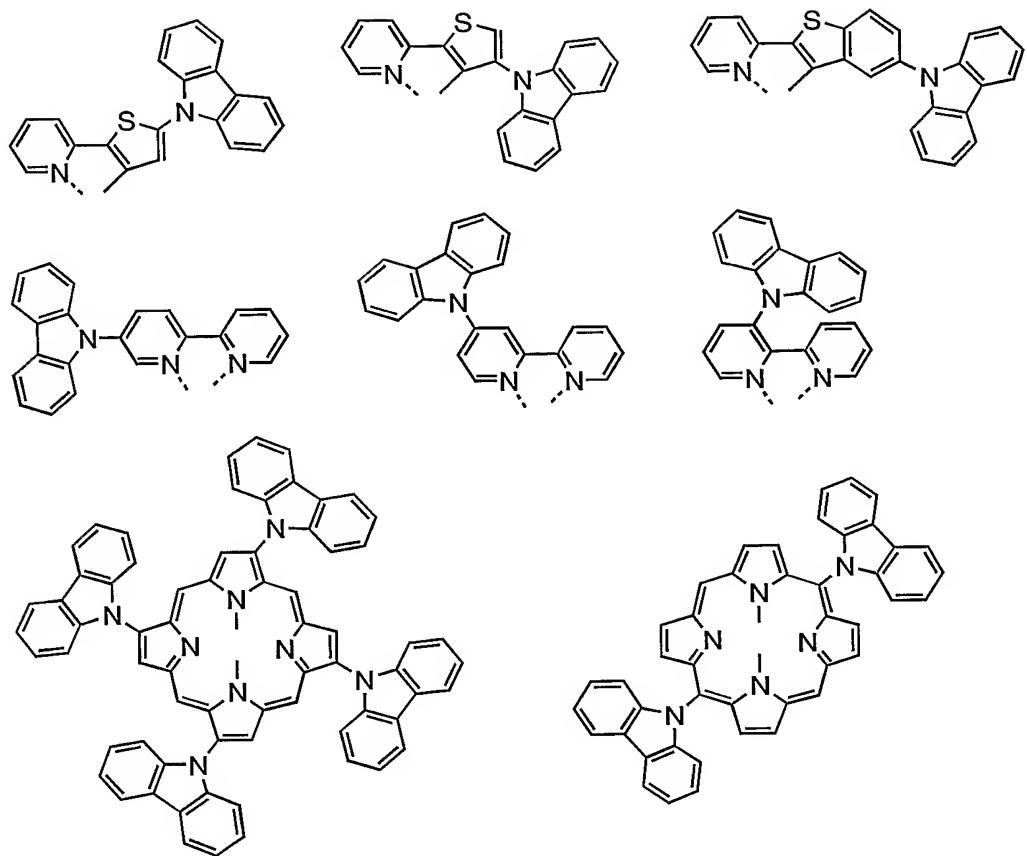




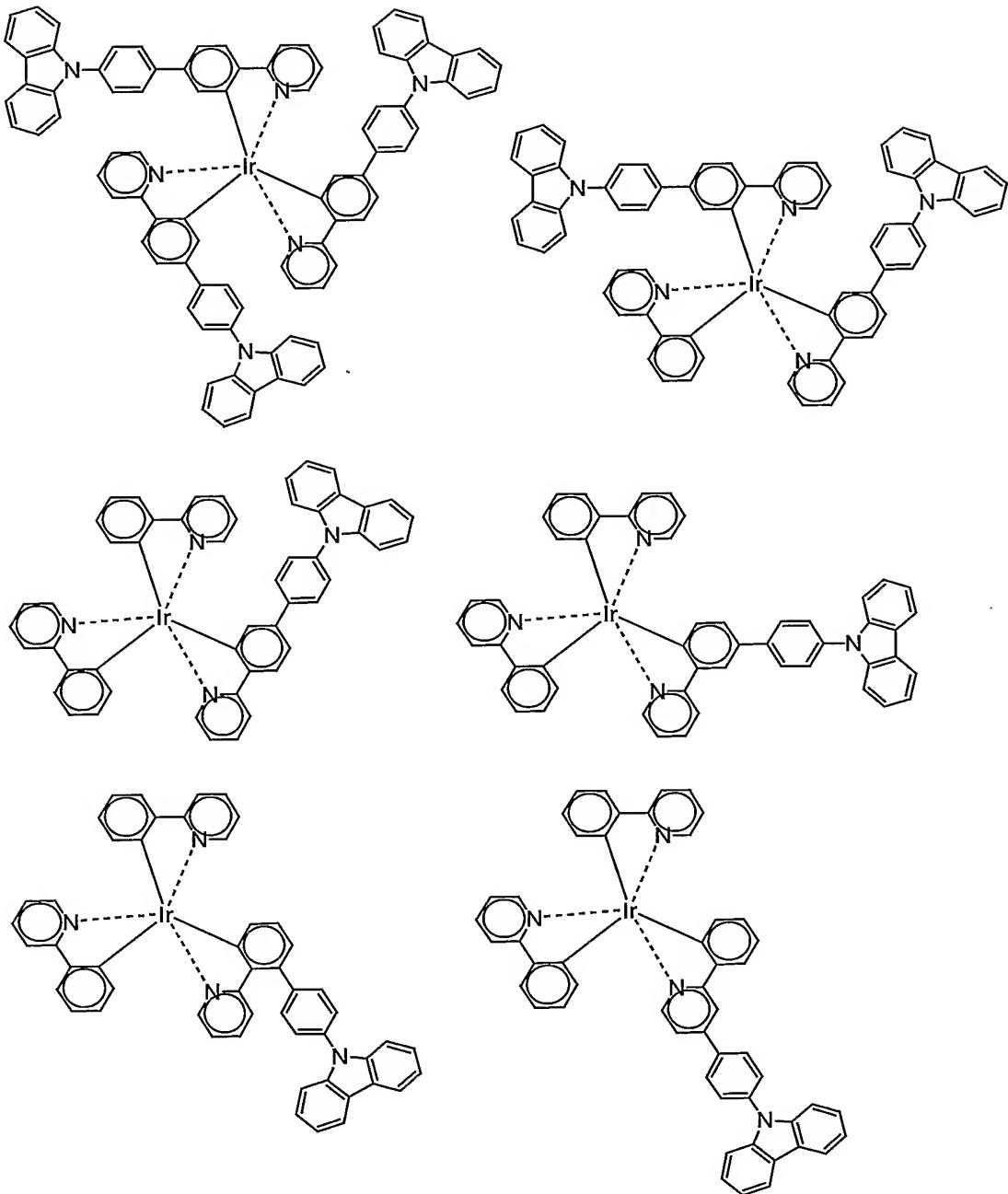
式中、 R' はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基または1価の複素環基を示す。

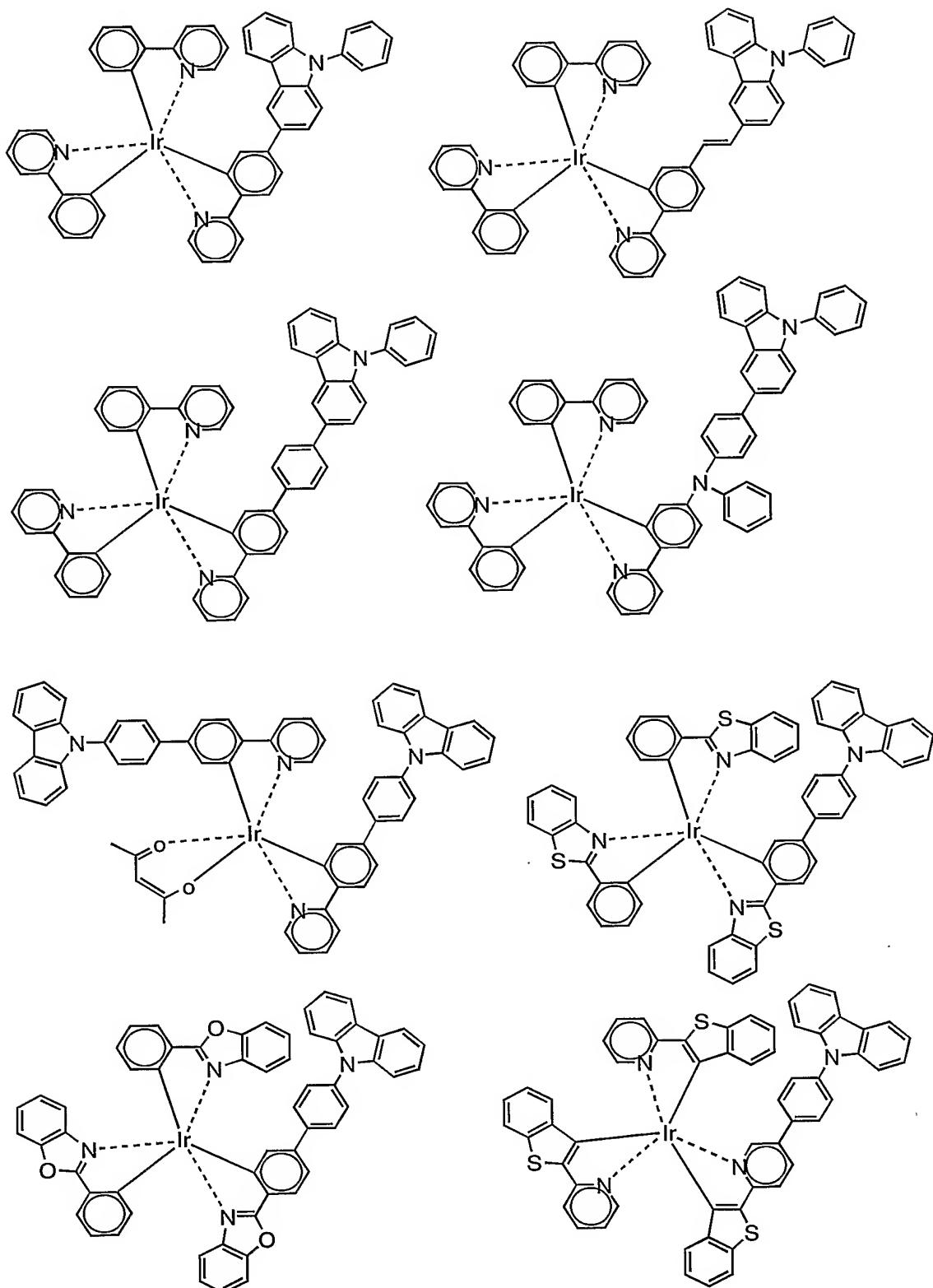
(5) 式で示される L^1 としては、下記の構造が例示される。



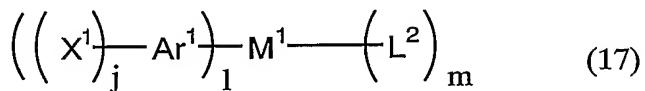


以下に（3）式で示される錯体の具体例を示す。



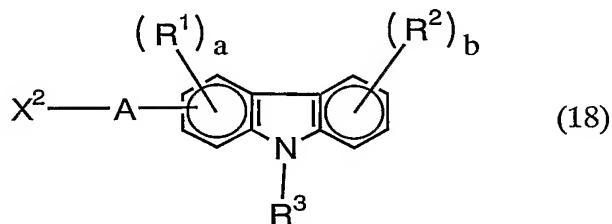


上記(3)式で示される錯体は、例えば、下記式(17)で示される錯体と下記式(18)または(19)で示されるカルバゾール誘導体との縮合反応により製造することができる。



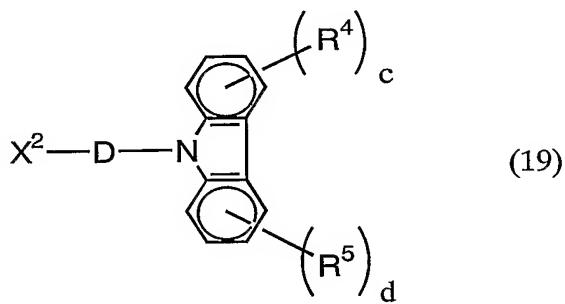
(ここで、 M^1 、 Ar^1 、 L^2 、 j 、 m は前記と同じ。 x^1 はハロゲン原子、スルホネート基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホルミル基、シアノ基またはビニル基を示す。)

10



(ここで、 A 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 a 、 b は前記と同じ。 X^2 はハロゲン原子、スルホネート基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホルミル基、シアノ基またはビニル基を示す。)

15



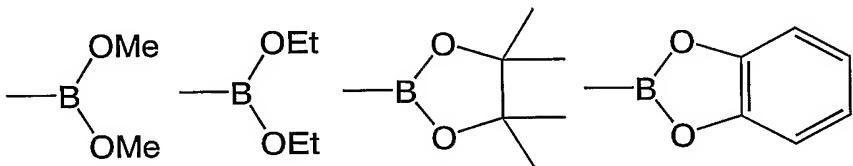
(ここで、 D 、 Ar_3 、 R_4 、 R_5 、 c 、 d 、 e 、 X_2 は前記と同じ。)

X_1 および X_2 におけるハロゲン原子としては、塩素、臭素、よう素が例示される。

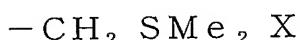
スルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基が例示される。

ホウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。

5



スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



10

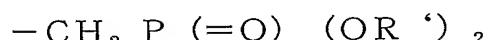


(Xはハロゲン原子を示す。)

ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



15

(R'はアルキル基、アリール基またはアリールアルキル基を示す。)

モノハロゲン化メチル基としては、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基が例示される。

ビニレン基を介して縮合する場合には、ホルミル基を有する化合物とホスホニウムメチル基を有する化合物との、もしくはホルミル基とホスホニウムメチル基とを有する化合物のWittig反応、ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とのHückel反応による反応、ホルミル基を有する化合物とシアノ基を有する化合物とのKnoevenagel反応、ホルミル基を有する化合物のMcMurry反応による反応などの方法が例示される。

また、単結合を形成する場合には、例えばSuzukiカップリング、Ni触媒を用いたGrignardカップリングなどが例示される。

具体的には、必要に応じ、有機溶媒に溶解し、例えばアルカリや適当な触媒を用い、有機溶媒の融点以上沸点以下で、反応させることができる。例えば、
 “オルガニック リアクションズ (Organic Reactions) ”,
 第14巻, 270-490頁, ジョンワイリー アンド サンズ (John W
 5 Wiley & Sons, Inc.), 1965年, “オルガニック シンセシス (Organic Syntheses) ”, コレクティブ第6巻 (Collective Volume VI), 407-411頁, ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.), 1988年, ケミカル レビュー (Chem. Rev.), 第95巻, 2457頁 (1995年)、ジャーナル オブ オルガノメタリック ケミストリー (J. Organomet. Chem.), 第576巻, 147頁 (1999年)、ジャーナル オブ プラクティカル ケミストリー (J. Prakt. Chem.), 第336巻, 24
 10 7頁 (1994年)、マクロモレキュラー ケミストリー マクロモレキュラーシンポジウム (Makromol. Chem., Macromol. Symp.), 第12巻, 229頁 (1987年) などに記載の公知の方法を用いることができる。
 15

また、配位子を合成した後に錯体化する方法によっても合成することができる。配位子の合成方法としては、例えば、下記式 (20) で示される化合物と前記式 (18) または (19) で示されるカルバゾール誘導体との縮合反応により製造することができる。縮合反応の方法としては、上記式 (17) で示される錯体と上記式 (18) または (19) 式で示されるカルバゾール誘導体とのカッティング反応と同様である。



(ここで、Ar¹、X¹ は上記と同じ。)

25 上記式 (20) からの錯体化の方法としては、例えばイリジウム錯体の場合、Inorg. Chem. 1991, 30, 1685、Inorg. Chem. 2001, 40, 1704などに記載の方法が例示され、白金錯体の場合、Chem. Mater. 1999, 11, 3709などに記載の方法が、ユーロピウム錯体の場合、J. Polymer Science: Part A, 2000, 38, 3405

などに記載の方法が、ルテニウム錯体の場合、Polymer Bulletin, 1999, 43, 135、J. Mater. Chem., 1999, 9, 2103, などに記載の方法が例示される。

有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。但し、Suzukiカップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

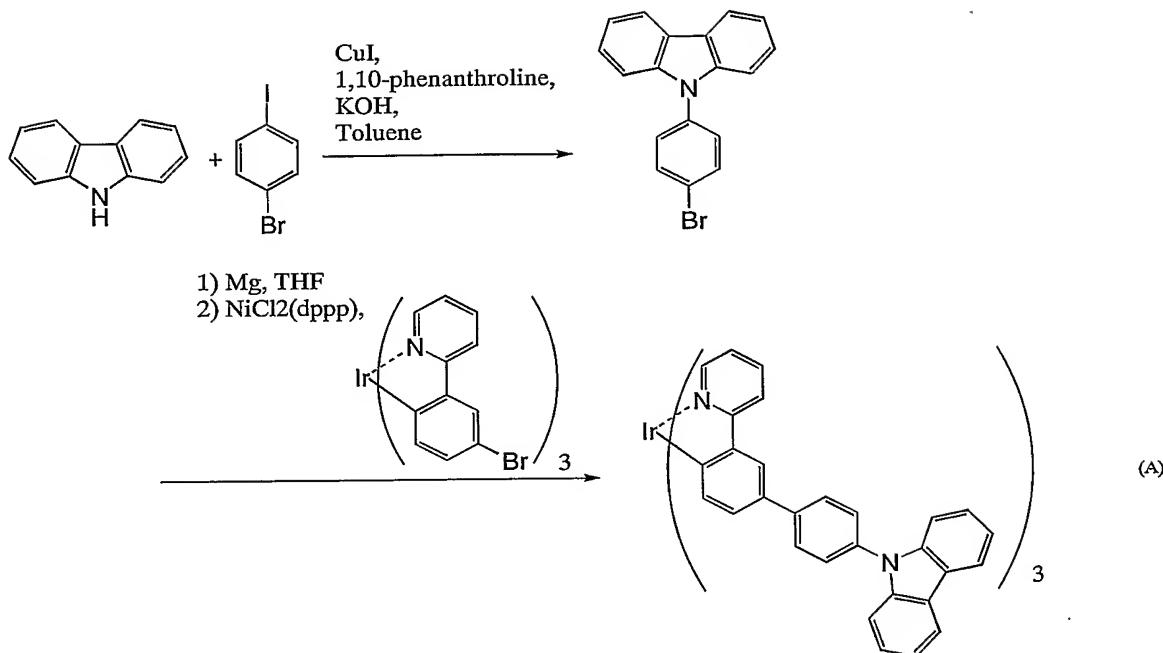
反応させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するのが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

反応温度は特に限定されないが、通常、-100～350℃程度であり、好ましくは、0℃～溶媒の沸点である。反応時間は特に限定されないが、通常30分～30時間程度である。

反応混合液からの目的物の取り出しと精製については、錯体によって異なり、再結晶、昇華、クロマトグラフィーなど通常の錯体精製の手法が使われる。

例えば、錯体に対して貧溶媒である1規定の塩酸水溶液を投入し錯体を析出させ、これをろ過して取り、この固体をジクロロメタンやクロロホルムなどの有機溶媒に溶かす。この溶液をろ過して不溶物を除去し再度濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン溶出)により精製し、目的物の分画溶液を集め、例えば、メタノール(貧溶媒)を適量加え、濃縮し目的物錯体を析出させ、これをろ過して乾燥させ錯体を得る。尚、本発明の錯体(3)の製造法は上記方法に限定されない。

例えば、下記式(A)で示される本発明の錯体は以下の合成ルートで合成することができる。

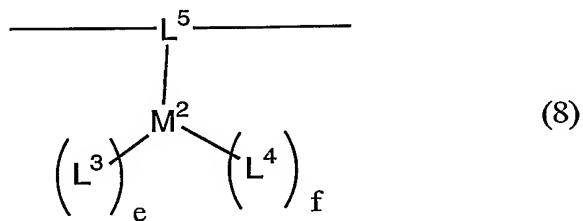


本発明の高分子発光体は、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造をその主鎖に有していてもよく、側鎖に有していてもよく、また、主鎖の末端に有していてもよい。

5 3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造をその主鎖に有する高分子発光体とは、3重項励起状態から発光を示す錯体に配位した芳香環またはその縮環部が主鎖に含まれる場合、または主鎖に金属が含まれる場合を意味する。

主鎖に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造としては、具体的には下記式(8)、(9)で示される繰り返し単位があげられる。

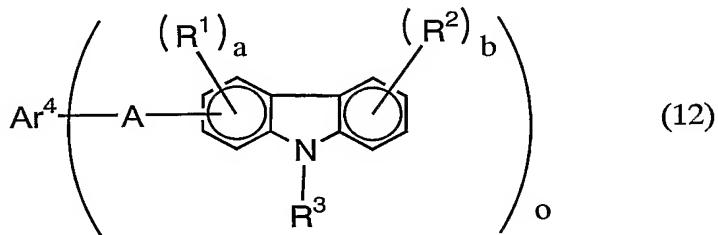
10



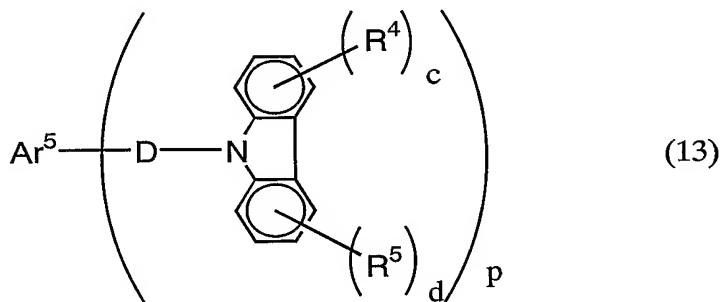
式中、 M^2 は、原子番号50以上の原子で、スピン-軌道相互作用により本錯体において1重項状態と3重項状態間の項間交差を起こしうる金属を示す。

L^3 は、下記式 (12) または (13) で示される配位子を示す。 L^4 は
15 窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の 1 つ以上で M^2 と結

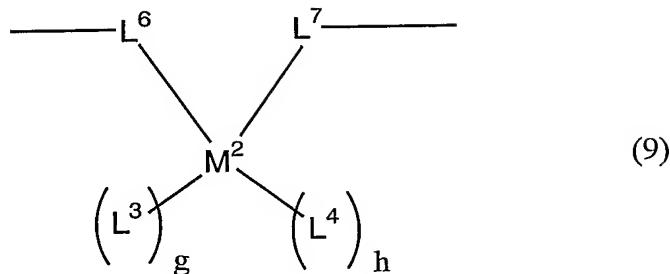
合する配位子、ハロゲン原子または水素原子を示す。eは1～3の整数を示す。fは、0～3の整数を示す。L⁵は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上でM²と結合する配位子であり、かつ2つの結合手により隣接する2つの繰返し単位と共有結合を有している。eが2以上の場合、複数あるL³は、同一であっても、異なっていてもよい。fが2以上の場合、複数あるL⁴は、同一であっても、異なっていてもよい。また、e+fは1～5の整数である。



(式中、ここで、Ar⁴は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上でM²と結合し、○個のAと結合する配位子の残基である。○は、1～3の整数を示す。A、R¹～R³、aおよびbはそれぞれ上記(1)式中のものと同じ。)



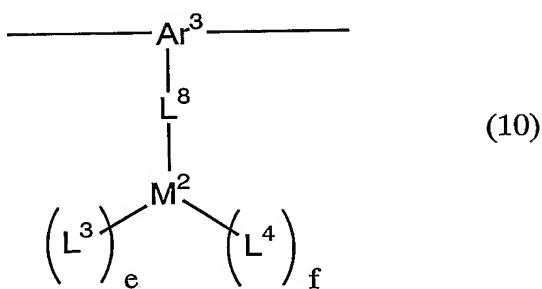
(式中、Ar⁵は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上でM²と結合し、p個のDと共有結合を有する配位子の残基である。pは、1～3の整数を示す。D、R⁴、R⁵、cおよびdは、それぞれ上記(2)式中のものと同じ。)



(式中、 M^2 、 L^3 および L^4 は上記と同じ。 L_6 および L_7 は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上で M^2 と結合する配位子であり、かつ1つの結合手により、隣接する1つの繰返し単位と5 それぞれ共有結合をしている。g は1～3の整数、h は0～3の整数を示す。g またはh が2以上の場合、 L^3 または L^4 は同一であっても異なっていてもよい。また、 $g + h$ は1～4の整数である。)

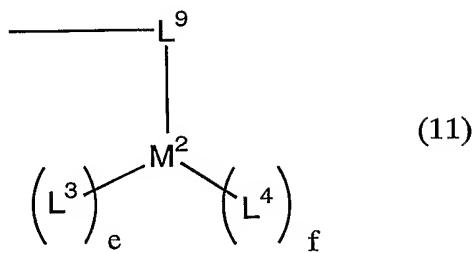
側鎖に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造としては、具体的には下記式(10)で示される繰り返し単位があげられる。

10



(式中、 M^2 、 L^3 、 L^4 、e およびf は上記(8)式中のものと同じである。Ar³ は、3価の芳香族基、または3価の複素環基である。L⁸ は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上で M^2 と結合する配位子で15 あり、かつ1つの結合手により、Ar³ と共有結合をしている。)

主鎖の末端に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造としては、具体的には下記式(11)で示される繰り返し単位があげられる。



(式中、 M^2 、 L^3 、 L^4 、 e および f は上記 (8) 式中のものと同じ。 L^9 は、
窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の 1 つ以上で M^2 と結合
する配位子であり、かつ 1 つの結合手により、高分子末端に共有結合をしている
。)

また、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有し、かつ該金属
錯体構造とは別の繰返し単位上に上記式 (1) または (2) で示される 1 値の基
を有していてもよい。

ここで、 M^2 で示される原子としては、レニウム原子、オスミウム原子、
10 イリジウム原子、白金原子、金原子、ランタン原子、セリウム原子、プラセオジ
ム原子、ネオジム原子、プロメチウム原子、サマリウム原子、ユーロピウム原子
、ガドリニウム原子、テルビウム原子、ジスプロシウム原子などが例示され、好
ましくはレニウム原子、オスミウム原子、イリジウム原子、白金原子、金原子、
サマリウム原子、ユーロピウム原子、ガドリニウム原子、テルビウム原子、ジス
15 プロシウム原子であり、より好ましくはイリジウム原子、白金原子、金原子、ユ
ーロピウム原子である。

窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の 1 つ以上で M^2
と結合する配位子としては、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アル
キルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ
基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリール
20 アルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、スルホネート基、シアノ基、複素
環配位子、カルボニル化合物、エーテル、アミン、イミン、ホスфин、亜リン
酸エステル、およびスルフィドが挙げられ、これらを組合せた多座の配位子で
あってもよい。具体的には L^2 に記載の化合物が例示される。

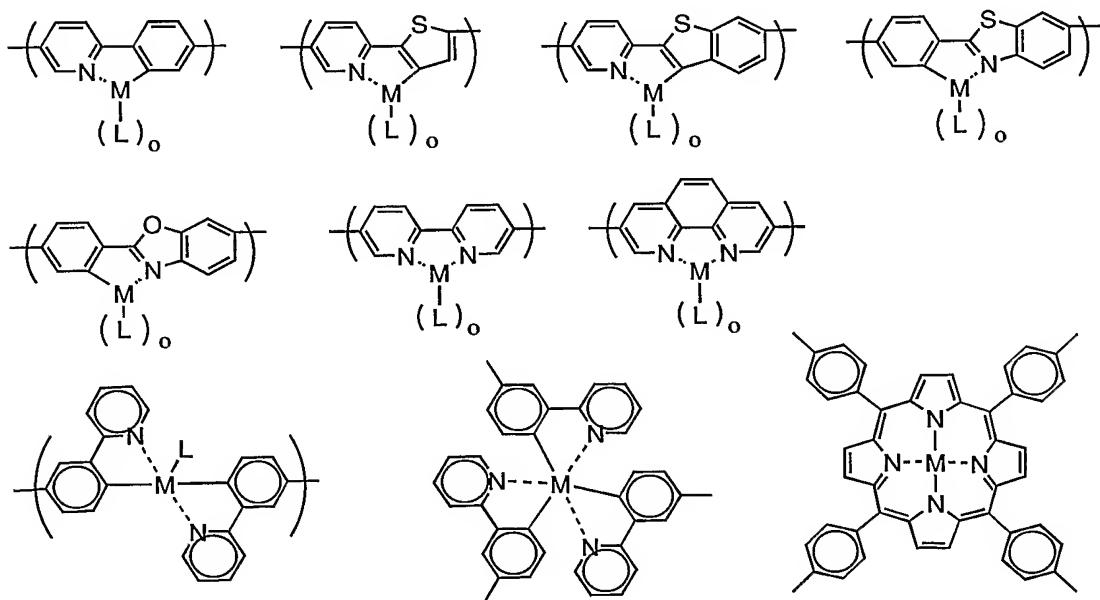
25 本発明において、3 値の芳香族基とは、芳香族化合物から水素原子 3 個を

除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常4～60、好ましくは4～20である。なお、3価の芳香族化合物の炭素数には置換基の炭素数は含まれない。具体的には、AおよびDに記載のアリーレン基として例示の基から水素原子1個を除いた基が例示される。

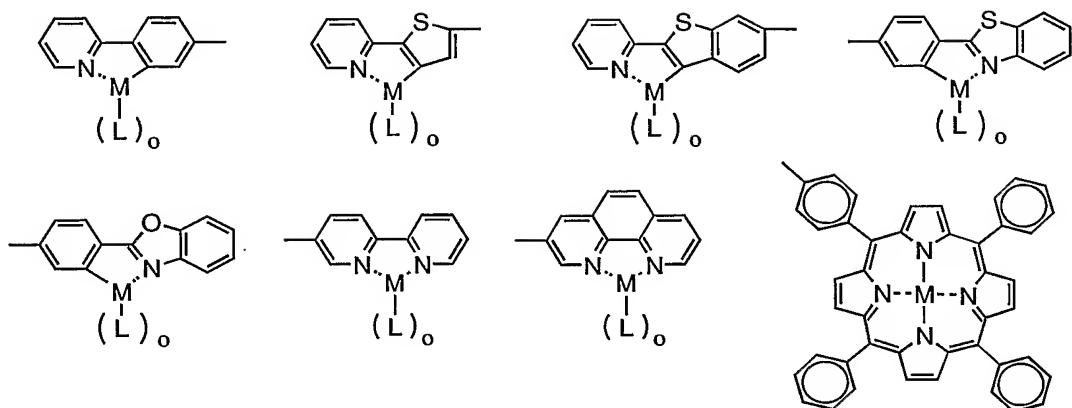
5 本発明において3価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子3個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常4～60、好ましくは4～20である。なお、3価の複素環の炭素数には置換基の炭素数は含まれない。具体的には、AおよびDに記載の2価の複素環基として例示の基から水素原子1個を除いた基が例示される。

10 本発明の高分子化合物は、上記式(8)～(10)で示される繰返し単位を2種以上有していてもよい。また、これらの繰返し単位は全繰返し単位のモル数の合計に対して、通常、0.01～50モル%であり、好ましくは0.1～1.0モル%である。

15 3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造をその主鎖に有する場合、具体的には下記の構造が例示される。



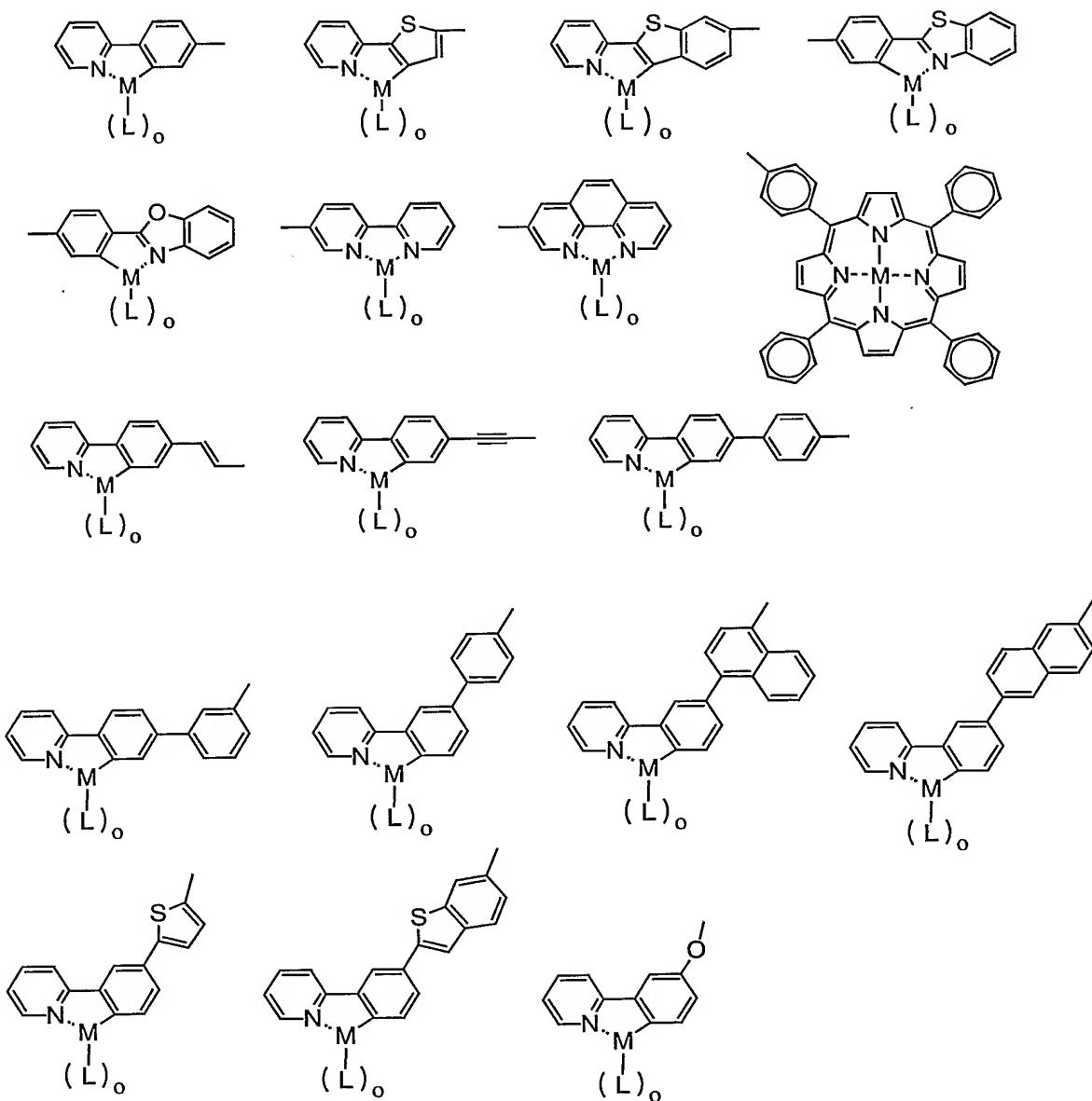
また、主鎖の末端に有する場合、下記の構造が例示される。



3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造をその側鎖に有する高分子発光体とは、3重項励起状態から発光を示す錯体に配位した芳香環またはその縮環部が主鎖と結合を介して連結する場合を意味する。ここでいう結合とは、単結合、2重結合などの直接結合；酸素原子、硫黄原子、セレン原子などの原子を介した結合；またはメチレン基、アルキレン基、アリーレン基などの2価の結合基を介した結合を示す。

中でも、共役のつながった側鎖に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有することが好ましく、また、該金属錯体構造の少なくとも1つの配位子に含まれる芳香族環と、高分子主鎖に含まれる芳香族環とが炭素-炭素単結合で連結されていることがより好ましい。

具体的には下記の構造が例示される。結合手は主鎖との結合基である。



5 上記式中、Mは原子番号50以上の原子で、該錯体にスピン-軌道相互作用があり、1重項状態と3重項状態間の項間交差を起こしうる金属を示す。LはMの配位子であり、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、スルホネート基、複素環基、アシルオキシ基、シアノ基、複素環配位子、カルボニル化合物、エーテル、アミン、イミン、ホスфин、亜り
10

ン酸エステルまたはスルフィドを示し、これらを組合わせた多座配位子でもよい。○は1～5の整数を示す。○が2以上の時、Lは互いに同じであっても異なつてもよい。

Mで示される原子としては、レニウム原子、オスミウム原子、イリジウム原子、白金原子、金原子、ランタン原子、セリウム原子、プラセオジム原子、ネオジム原子、プロメチウム原子、サマリウム原子、ユーロピウム原子、ガドリニウム原子、テルビウム原子、ジスプロシウム原子などが例示され、好ましくはレニウム原子、オスミウム原子、イリジウム原子、白金原子、金原子、サマリウム原子、ユーロピウム原子、ガドリニウム原子、テルビウム原子、ジスプロシウム原子であり、より好ましくはイリジウム原子、白金原子、金原子、ユーロピウム原子である。

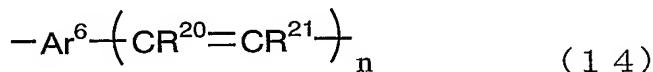
Lで示される配位子は0価であっても、1価以上であってもよい。Lで示される基のうち、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、複素環基、アシルオキシ基、カルボニル化合物、エーテル、アミン、イミン、ホスфин、亜リン酸エステル、スルフィドは上記R²に記載の化合物が例示される。

本発明の高分子発光体のなかで、主鎖が共役系高分子発光体であるものが好ましい。ここで、共役系高分子発光体とはポリマーの主鎖骨格に沿って非局在π電子対が存在している高分子発光体即ち、主鎖が共役系高分子である高分子発光体を意味する。この非局在電子としては、2重結合のかわりに不対電子または孤立電子対が共鳴に加わる場合もある。

本発明の1つの実施形態としては、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を2種類以上有する高分子発光体すなわち、その主鎖、側鎖または末端のいずれか2つ以上に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する高分子発光体である。それぞれの金属錯体構造は、互いに同じ金属を有していてもよいし、異なる金属を有していても良い。また、それぞれの金属錯体構造は、互

いに異なる発光色を有していても良い。例えば、緑色に発光する金属錯体構造と、赤色に発光する金属錯体構造の両方が1つの高分子発光体に含まれている場合などが例示される。このとき、適度な量の金属錯体構造が含まれるように設計することにより、発光色を制御することができるので好ましい。

5 本発明の高分子発光体は下記式(14)で示される繰返し単位を含むことが好ましい。

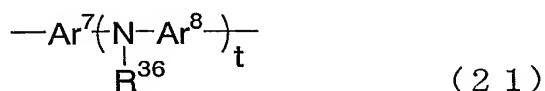


(式中、 Ar^6 は、アリーレン基または2価の複素環基を示す。これらの基は置換基を有していてもよい。 R^{20} および R^{21} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基、シアノ基または上記式(1)もしくは式(2)で示される基を示す。 Ar^6 上の置換基、 R^{20} または R^{21} のうち、少なくとも1つは上記式(1)または(2)で示される基を示す。nは0または1である。)

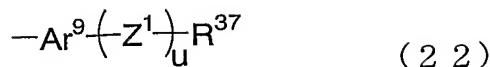
R^{20} または R^{21} で示されるアルキル基、アリール基、1価の複素環基としては、上記Rに例示のものと同様である。

Ar^6 で示されるアリーレン基および2価の複素環基としては、上記AまたはDに2価の基として例示のものと同様である。

20 本発明の高分子発光体は、下記式(21)で示される繰返し単位を含むことが、発光効率の点で望ましい。



(式中、 Ar^7 および Ar^8 はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基である。また R^{36} は、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、上記式(1)で示される基、上記式(2)で示される基、下記(22)で示される基、または下記(23)で示される基を示す。tは1~4の整数である。)



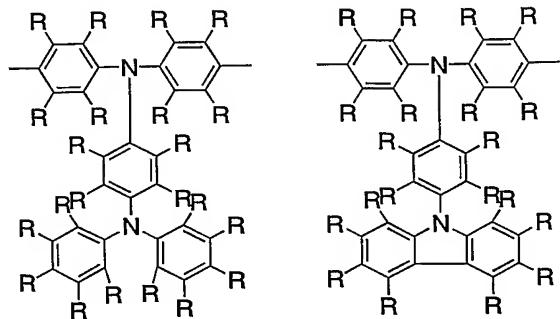
(式中、 Ar^9 はアリーレン基または2価の複素環基である。 R^{37} は、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、または下記式(23)で示される基を示す。 Z^1 は、 $-\text{CR}^{38} = \text{CR}^{39}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ を表す。 R^{38} および R^{39} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基上記式(1)で示される基、上記式(2)で示される基またはシアノ基を示す。 u は0~2の整数である。)

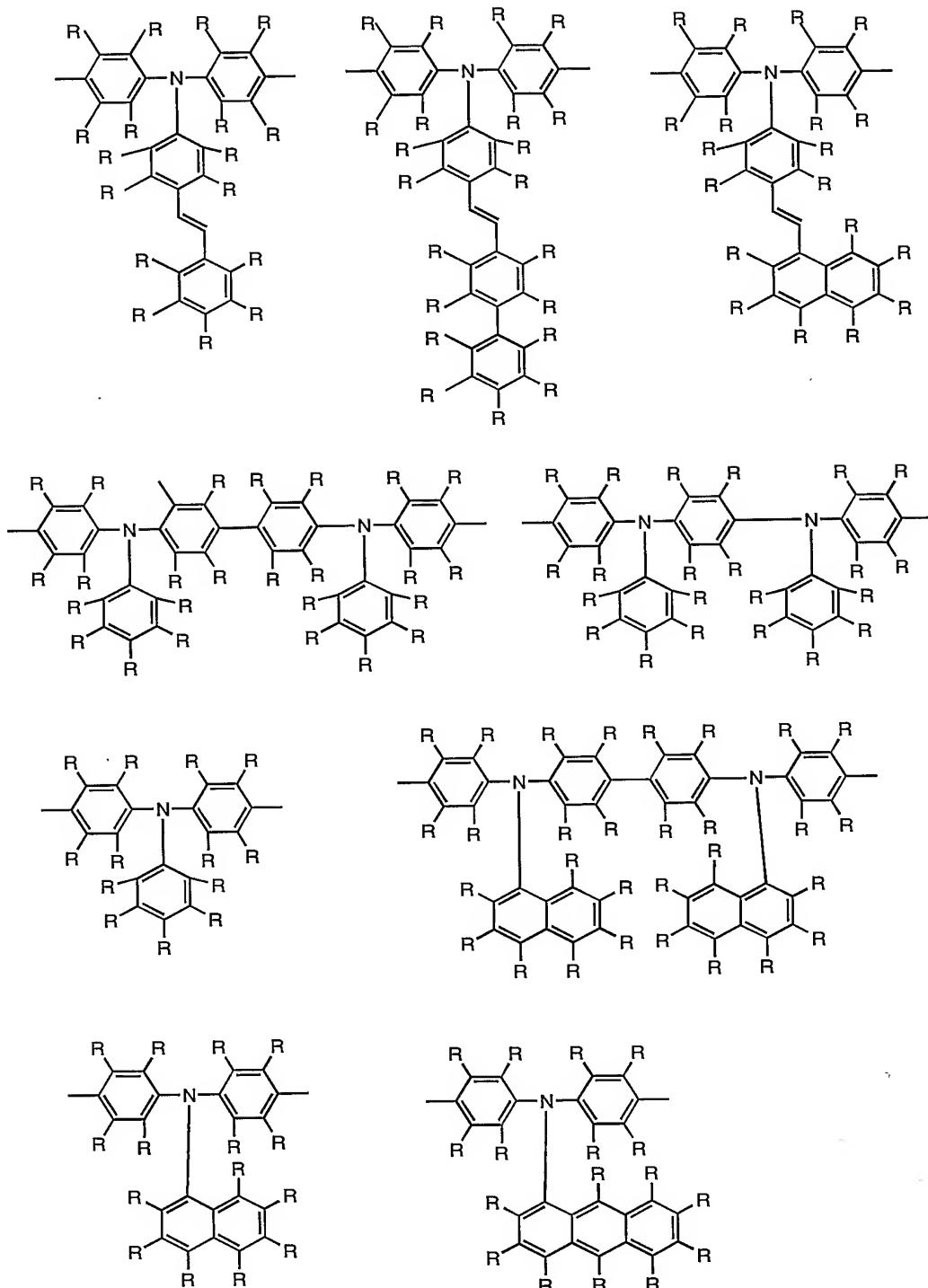
10 (式中、 Ar^{10} および Ar^{11} はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基である。また、 R^{40} はアルキル基、アリール基、上記式(1)で示される基、上記式(2)で示される基または1価の複素環基を示す。 R^{41} は水素原子、アルキル基、アリール基または1価の複素環基を示す。 v は1~4の整数である。)

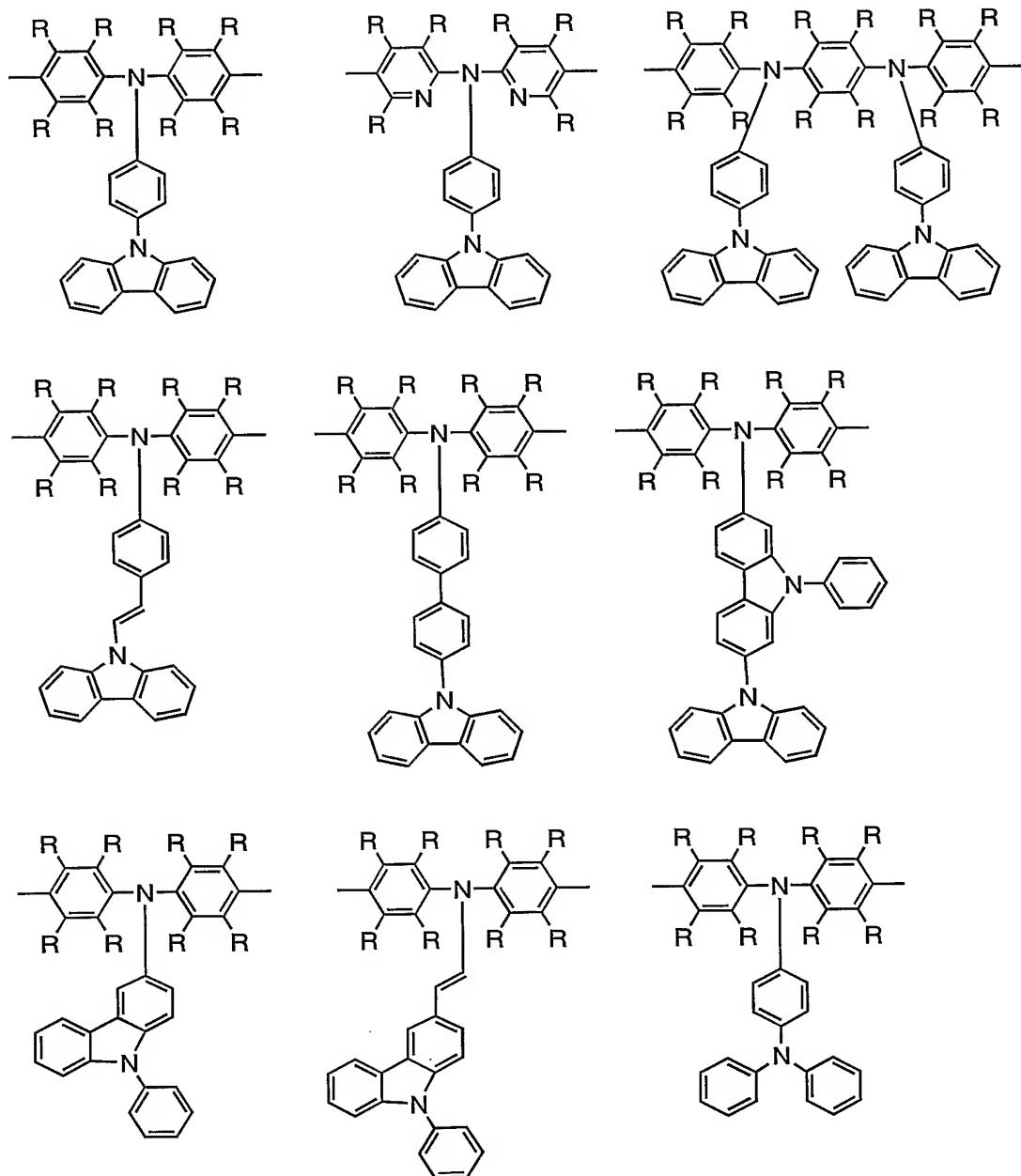
Ar^7 乃至 Ar^{11} におけるアリーレン基、2価の複素環基としては、上記 Ar^1 に例示のものと同様である。

R^{36} 乃至 R^{41} におけるアルキル基、アリール基、1価の複素環基としては、上記 R に例示のものと同様である。

20 上記式(21)で示される繰り返し単位の好ましい具体例としては、下図のものが挙げられる。



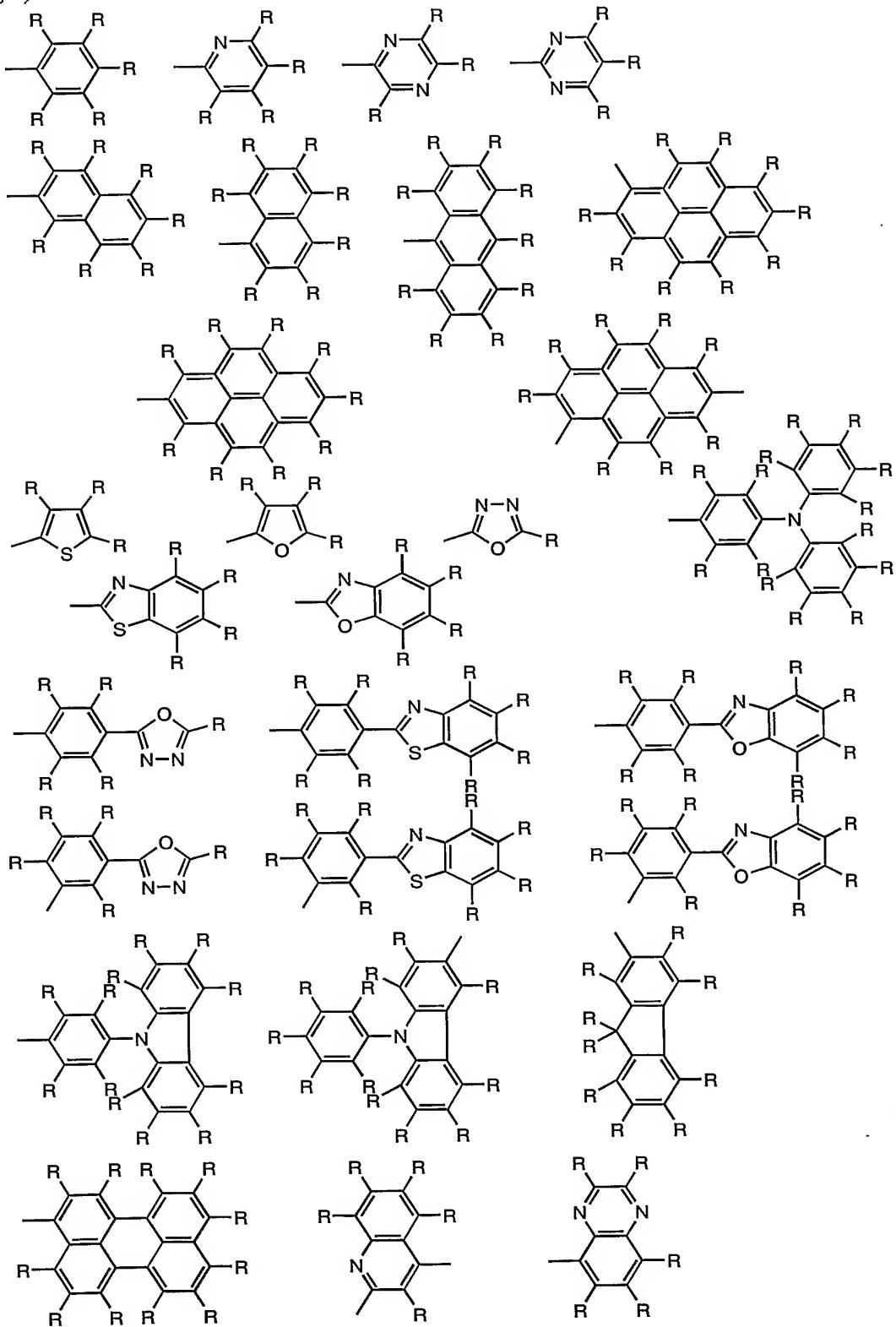




(式中、Rは上記と同じ。)

また、ポリマーの末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子に
5 したときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されて
いても良い。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、
例えば、炭素—炭素結合を介してアリール基または複素環基と結合している構造
が例示される。具体的には、下記の構造等が例示される。 (式中、Rは上記と同

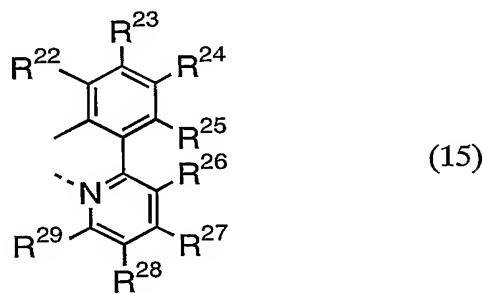
J.)



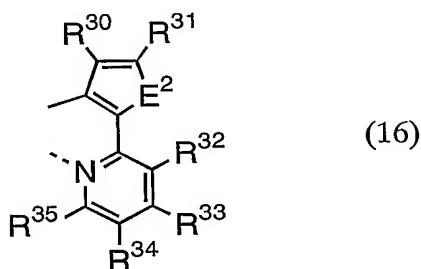
また、本発明のポリマーは、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

さらに、高分子発光体の安定性の観点から、3重項からの発光を示す金属錯体部分の配位子の少なくとも1つが窒素原子または炭素原子であることが好ましい。さらに配位子の少なくとも1つが多座配位子であることが好ましい。

さらに好ましくは、配位子の少なくとも1つが下記式(15)または(16)式で示される1価の配位子である場合である。



(式中、R²²～R²⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示し、互いに結合して環を形成してもよい。R²～R²⁹のうち少なくとも1つは主鎖または側鎖との結合手である。)



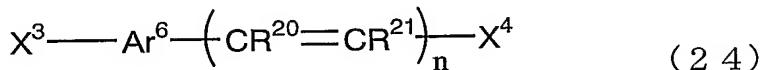
(式中、 E^2 は酸素原子または硫黄原子を示す。 $R^{30} \sim R^{35}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示し、互いに結合して環を形成してもよい。 $R^{30} \sim R^{35}$ のうち少なくとも1つは主鎖または側鎖との結合手である。)

3重項励起状態からの発光を示す金属錯体部分の中心金属がイリジウム原子、白金原子、金原子またはユーロピウム原子である場合が、さらに好ましい。

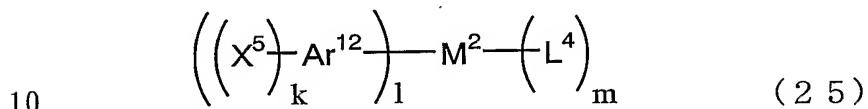
次に本発明の高分子発光体の製造方法について説明する。本発明の高分子発光体は例えば、3重項状態からの発光を示す金属錯体構造を有するモノマー単位と上記式(1)または(2)で示されるカルバゾール基を有するモノマー単位とを共重合させる方法や、配位子に上記式(1)または(2)で示されるカルバゾール基を有し、かつ3重項からの発光を示す金属錯体構造を有するモノマー単位を重合させる方法などにより製造することができる。また、この時3重項状態からの発光を示す金属錯体構造を有するモノマー単位、および上記式(1)または(2)で示されるカルバゾール基を有するモノマー単位は2種以上であってもよく、3重項状態からの発光を示す金属錯体構造を有するモノマー単位も上記式(1)または(2)で示されるカルバゾール基を有するモノマー単位どちらも含まないモノマー単位との共重合であってもよい。

具体的には例えば、下記式(24)および(25)で示される2種以上の

モノマーを縮合重合することにより製造することができる。



(式中、 Ar^6 、 R^{20} 、 R^{21} および n はそれぞれ上記式 (14) 中のものと同じ。 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、スルホネート基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホルミル基、シアノ基またはビニル基を示す。)



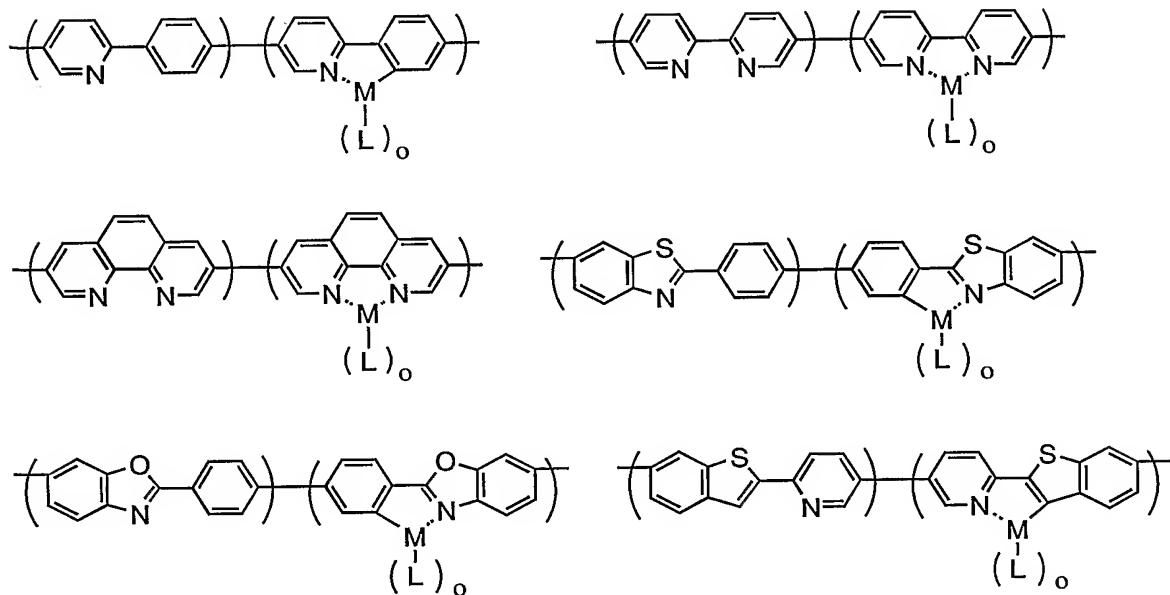
(式中、 M^2 、 L^4 は上記式 (8) 中のものと同じ。 Ar^{12} は窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の 1 つ以上で M^2 と結合する配位子を示す。 X^5 は、ハロゲン原子、スルホネート基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホルミル基、シアノ基またはビニル基を示す。 k は 1 ~ 3 の整数、1 は 1 ~ 6 の整数、 m は 0 ~ 6 の整数を示す。)

X^3 ~ X^5 におけるハロゲン原子、スルホネート基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基としては、具体的には上記 X^1 、 X^2 に例示の化合物があげられる。

反応の方法としては、具体的には上記式 (17) と、(18) または (19) に示されるカルバゾール誘導体との縮合反応の例があげられる。

また、高分子発光体の金属錯体構造に含まれる配位子の構造を主鎖に有する高分子化合物を製造した後に錯体化をおこなう方法によっても本発明の高分子発光体を製造することができる。この場合、金属含量を制御できる点で好ましい。

具体的には、以下の構造が例示される。



5 錯体化の方法としては、前述した上記式（20）で示される化合物からの錯体化と同様の方法が例示される。

有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい
10。但し、Suzukiカップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

本発明の高分子発光体を高分子LEDに用いる場合、その純度が発光特性等の素子の性能に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましい。また重合後、再沈精製、
15 クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

次に、本発明の高分子LEDについて説明する。本発明の高分子LEDは、陽極および陰極からなる電極間に発光層を有する高分子LEDであり、該発光層が本発明の高分子発光体を含むことを特徴とする。

また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送

層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

また、上記少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して導電性高分子を含む層を設けた高分子LED；少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して平均膜厚2nm以下のバッファー層を設けた高分子LEDが挙げられる。

具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてよい。

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファー層を挿入してもよい。

積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接

して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- 5 g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷輸送層／陰極
- 10 l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

15 電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

20 上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm以上 10^3 S/cm以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm以上 10^2 S/cm以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm以上 10^1 S/cm以下がさらに好ましい。

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm以上 10^3 S/cm以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドープする。

25 ドープするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脑スルホン酸イオンなどが例示され、

カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

電荷注入層の膜厚としては、例えば1 nm～1 0 0 nmであり、2 nm～5 0 nmが好ましい。

5 電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

10 膜厚2 nm以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚2 nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接15して膜厚2 nm以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚2 nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

具体的には、例えば、以下のq)～a b)の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- 20 s) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚2 nm以下の絶25 縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極

- z) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- a a) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- a b) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

5 高分子LED作成の際に、本発明の有機溶媒可溶性の高分子発光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

10 発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば 1 nm から 1 μ m で 15 あり、好ましくは 2 nm ~ 5.0 nm であり、さらに好ましくは 5 nm ~ 200 nm である。

15 本発明の高分子LEDにおいては、発光層に上記高分子発光体以外の発光材料を混合して使用してもよい。また、本発明の高分子LEDにおいては、上記高分子発光体以外の発光材料を含む発光層が、上記高分子発光体を含む発光層と積層されていてもよい。

20 該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

25 具体的には、例えば特開昭 57-51781 号、同 59-194393 号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

本発明の高分子L E Dが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同10 63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第89巻、1359頁(1989年)、英國特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送

性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

本発明の高分子L E Dが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは溶融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または溶融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または溶融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等

のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

溶液または溶融状態からの成膜方法としては、スピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ (N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ (p-フェニレンビニレン) もしくはその誘導体、ポリ (2, 5-チエニレンビニレン) もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、該高分子LEDの各層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

通常、陽極および陰極からなる電極のうち少なくとも一方が透明または半透明であり、陽極側が透明または半透明であることが好ましい。

該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜（NE SAなど）や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μmであり、好ましくは20 nm～1 μmであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてもよい。

本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができ

るが、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm～1 μ mであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けても良く、陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していくてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および／または保護カバーを装着することが好ましい。

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

本発明の高分子発光素子は、面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置または液晶表示装置のバックライトに用いることができる。

本発明の高分子LEDを用いて面状の発光を得るために、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るために、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にOn/Offできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子と

するためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子発光体を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは発光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせてアクティブ駆動しても良い。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

本発明の高分子発光体は、3重項発光錯体構造を分子内に有し、工業的に簡便な、スピンドル法、インクジェット法、印刷法などの塗布法により発光層を形成しうる。また、本発明の高分子発光体は、3重発光錯体を含んでおり、高い発光効率を示しうる。したがって、本発明の高分子発光体は高分子LEDの発光材料などに好適に用いることができる。

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ここで、数平均分子量、重量平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算の数平均分子量、重量平均分子量を求めた。

〈モノマーA-1の合成〉

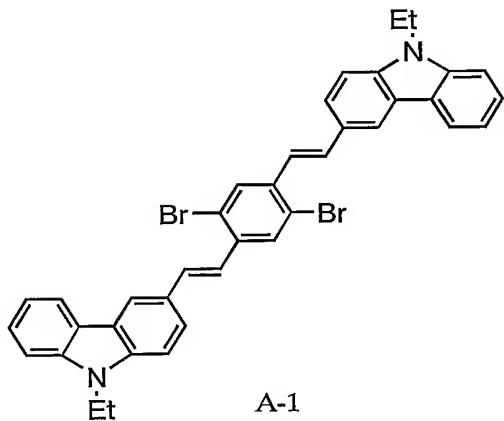
1, 4-ジブロモ-2, 5-ビス(ブロモメチル)-1-ベンゼンと亜りん酸トリエチルとを反応して得られたホスホン酸エステル1. 55 gとN-エチル-3-カルバゾールカルボキシアルデヒド1. 79 gとをテトラヒドロフラン(脱水) 3.0 gに溶解した。この溶液に、あらかじめカリウム-*t*-ブトキシド0. 9 gをテトラヒドロフラン(脱水) 1.0 gに溶解した溶液を、室温で滴下した後

、引き続いて、室温で5時間反応させた。

反応後、この溶液に酢酸を加え中和した後、この溶液にメタノールを加え、生成した沈殿を、ろ過することにより回収した。この回収した沈殿をエタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、組生成物 1. 5 g を得た。次に、クロロホルムから再結晶して、精製したモノマー A を得た。

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃)

δ 8.24 (2H, br s)、8.14 (2H, d)、7.93 (2H, s)、
 7.71 (2H, d)、7.52 (12H, m)、4.37 (4H, q)、1.45 (6H, t)



10

〈モノマーA-2の合成〉

(2 - (プロモフェニル) ピリジンの合成)

2-フェニルピリジン 3 g (19.3 mmol) と鉄粉 4.0 mg (0.7 mmol) を混合し攪拌した。0°C に冷却し攪拌しながら臭素 4.0 g (2.5 mmol) を発熱に注意しながら滴下し、90°C まで昇温して 10 時間攪拌した。反応終了後この反応混合液を、クロロホルムに溶かし溶液にし、5% チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄した。クロロホルム溶液を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、濃縮し、残滓をシリカゲルカラムクロマトにより精製し目的の 2-(ブロモフェニル)ピリジンを得た。

収量は1.6 g (6.83 mmol) で、収率は35.4%であった。LC-MSにより M^+ は234.0であった。

(トリス (2-(ブロモフェニル) ピリジン) イリジウム (III) の合成)

トリスアセチルアセトナートイリジウム (III) 錯体 50 mg (0. 10 21 mmol) と 2-ブロモフェニルピリジン 95. 6 mg (0. 4084 mmol) およびグリコール 20 mL を 50 mL のナスフラスコに投入し 10 時間還流した。この反応液に 1 規定塩酸水溶液 100 mL を加え、30 分間攪拌した。析出した固体をろ過して取り、再び再少量の塩化メチレンに溶かして溶液にした。この溶液をシリカゲルカラムクロマトろ過し、余ったイリジウム錯体由来の金属分解物を除去した。この後、得られた溶液を途中まで濃縮しメタノールを加え析出してくる黄色固体をろ過して回収した。

目的物であるトリス (2-(ブロモフェニル) ピリジン) イリジウム (III) 10. 12 mg (0. 0113 mmol) を得た。収率は 11. 1 % であった。FD-MS により M^+ は 893 であった。

15 (ビス (2-(フェニル) ピリジン) モノ (2-(ブロモフェニル) ピリジン) イリジウム (III) (モノマーA-2) の合成)

トリスアセチルアセトナートイリジウム (III) 錯体 0. 642 g (1. 31 mmol) と 2-(ブロモフェニル) ピリジン 0. 41 g (1. 75 mmol) と 2-(フェニル) ピリジン 0. 54 g (3. 5 mmol) およびグリコール 50 mL を 100 mL のナスフラスコに投入し 10 時間還流した。この反応液に 1 規定塩酸水溶液 100 mL を加え、30 分間攪拌した。析出した固体をろ過して取り、再び再少量の塩化メチレンに溶かして溶液にした。この溶液をシリカゲルカラムクロマトろ過し、余ったイリジウム錯体由来の金属分解物を除去した。この後、得られた溶液を途中まで濃縮しメタノールを加え析出してくる黄色固体をろ過して回収した。

ビス (2-(フェニル) ピリジン) モノ (2-(ブロモフェニル) ピリジン) イリジウム (III) が主成分となる混合物 0. 13 g (0. 177 mmol 相当) を得た。収率は、約 13. 5 % であった。FD-MS より、主成分の M

⁺ は、733であった。この混合物とは、トリス（2-（プロモフェニル）ピリジン）イリジウム（III）錯体（錯体4）、モノ（2-（フェニル）ピリジン）ビス（2-（プロモフェニル）ピリジン）イリジウム（III）錯体（錯体3）、ビス（2-（フェニル）ピリジン）モノ（2-（プロモフェニル）ピリジン）イリジウム（III）錯体（錯体2）、トリス（2-（フェニル）ピリジン）イリジウム（III）錯体（錯体1）の混合物である。FD-MSにより、それぞれの比率を求めるに、以下の表1のとおりであった。

表1 モノマーA-2の組成（混合物）
錯体のFD-MS

	ピーク比	組成比（%）	備考
錯体1	31	12.2	反応しないで系外へ排出される
錯体2	86	33.7	分子の末端に反応する
錯体3	100	39.2	
錯体4	38	14.9	

10 <ポリマーAの合成>

9, 9-ジオクチル-2, 7-ジプロモフルオレン0.40g (0.73 mmol) とモノマーA-1 0.044g (0.065mmol) とモノマーA-2 0.012g (0.016mmol) と2, 2'-ビピリジル0.30g (1.9mmol) を反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバーリングして、脱気したテトラヒドロラン（脱水溶媒）20mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を0.54g (1.9mmol) 加え、60°Cで3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後、この

溶液を冷却した後、25%アンモニア水10mL／メタノール120mL／イオン交換水50mL混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を、ろ過することにより回収した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、2時間減圧乾燥した。次に、この沈殿をトルエン30mLに溶解し、1N塩酸30mLを加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に4%アンモニア水30mLを加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール150mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30mLに溶解させた。その後、アルミナカラム（アルミナ量20g）を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール150mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は0.14gであった。

共重合体のポリスチレン換算数平均分子量は、 9.2×10^4 であり、ポリスチレン換算重量平均分子量は 3.9×10^5 であった。

15 <錯体Bの合成>

(1-ブロモ-3-トリフルオロメチルスルホニルオキシベンゼンの合成)

アルゴン雰囲気下、3-ブロモフェノール12.1g、4-ジメチルピリジン12.8g、塩化メチレン50mLを四つロフラスコに仕込んだ。氷浴により冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物24.7gの塩化メチレン30mL溶液を氷浴下、約1時間かけて滴下した。室温へ自然昇温し、室温で5時間反応させた。反応マスをシリカゲルにチャージし、トルエンで展開した。ろ液を濃縮し、1-ブロモ-3-トリフルオロメチルスルホニルオキシベンゼンを含む混合物を20.4g得た。

(1-ブロモ-3-(2-チエニル)ベンゼンの合成)

25 アルゴン雰囲気下、リチウムプロマイド2.2gを四つロフラスコに仕込み、減圧下、加熱乾燥を行った。次いでアルゴン雰囲気下にし、ジエチルエーテル10mLを仕込んだ。さらに、1-ブロモ-3-トリフルオロメチルスルホニルオキシベンゼンを含む混合物9.9g、[1, 2-ビス(ジフェニルfosfino)エタ

ン]パラジウム (II) ジクロリド0.72gを仕込み、氷浴により冷却した。定法により調整した2-チエニルマグネシウムプロミド (37.5mmol) のジエチルエーテル45ml溶液を氷浴下、約10分で滴下し、6時間反応させた。反応マスをシリカゲルにチャージし、クロロホルムで展開した。ろ液を濃縮し、反応混合物を得た。

5 シリカゲルカラム (展開溶媒: シクロヘキサン/トルエン=40/1) で精製し、1-ブロモ-3-(2-チエニル)ベンゼンを含む混合物1.96gを得た。

(N-3-(2-チエニル)フェニルカルバゾールの合成)

10 アルゴン雰囲気下、カルバゾール1.0g、1-ブロモ-3-(2-チエニル)-ベンゼンを含む混合物1.75g、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)0.08g、ナトリウムtert-ブトキシド0.86g、トルエン5ml、トリ(tert-ブチル)フォスフィン0.06gを仕込み、100℃に昇温した。100℃で9時間反応させた。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)0.04g、トリ(tert-ブチル)フォスフィン0.03gを追加し、100℃で更に8時間反応させた。反応マスにトルエン100mlを加え、イオン交換水30mlで2回で洗浄、分液した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、ろ過、濃縮し、反応混合物を得た。シリカゲルカラム (展開溶媒: シクロヘキサン/トルエン=6/1) で精製し、N-3-(2-チエニル)フェニルカルバゾール1.61gを得た。

LC/MS: APCI法 [M+H]⁺ = 326

20

(配位子Bの合成)

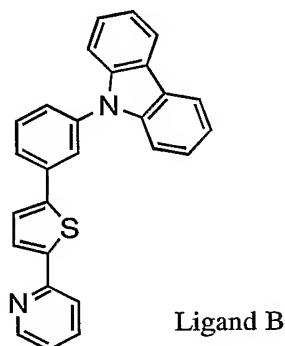
25 アルゴン雰囲気下、N-3-(2-チエニル)フェニルカルバゾール(2.5mmol、0.81g)、ジエチルエーテル(5ml)を四つロフラスコに仕込んだ。メタノール/氷で冷却し、n-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)(2.3ml)を約5分で滴下した。室温に自然昇温し、10分間攪拌後、2-フルオロピリジン(2.5mmol、0.24g)のジエチルエーテル(0.5ml)溶液を約5分で滴下した。その後、2時間還流反応した。室温へ自然冷却した後、トルエン200ml、イオン交換水50mlを加え、分液し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、ろ過、濃縮し

、反応混合物を得た。シリカゲルカラム（展開溶媒：シクロヘキサン／トルエン = 6 / 1）で精製し、配位子B 0.16gを得た。

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃)

δ 8.58 (1H, d)、8.16 (2H, d)、7.89 (1H, br s)、

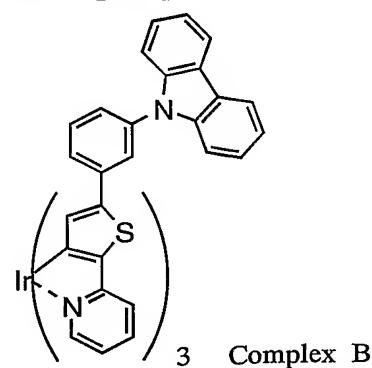
5 7.76 (1H, d) , 7.70~7.14 (13H, m)



(錯体Bの合成)

上記で合成した配位子B 57.3mg、イリジウム(III)アセチルアセトナート 17.4mg、グリセロール 10mlを仕込み、アルゴン置換した。200°Cまで1時間で昇温し、8時間保温した。室温まで放冷後、1N塩酸水(30ml)に加え、析出物を濾過した。少量の塩化メチレンに析出物を溶解し、シリカゲルカラム(溶出液:塩化メチレン)で濾過した。得られた溶液を濃縮し、淡い橙色結晶13.7mgを得た。FD/MS測定の結果、錯体Bの分子イオンピークが検出された。

FD/MS : 1 3 9 7 [M⁺]



<錯体Cの合成>

(N-エチル-3-ブロモカルバゾール)

アルゴン置換したフラスコ中にN-エチルカルバゾール 5. 00 gを脱水DMF 130m1中に溶解させた。この溶液を0℃に冷却し、4. 60 gの5 N-ブロモスクシンイミドを5回に分割し3時間で仕込んだ。室温に昇温し12時間攪拌した後、反応液を氷水中にあけて濾過した。残渣を水、メタノールで洗浄し、減圧乾燥したところ、6. 28 gの粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製（展開溶媒：0. 1%トリエチルアミンを含むシクロヘキサン）したところ、5. 68 gのN-エチル-3-ブロモカルバゾールを得た。

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃)

δ 8. 17 (1H, br s)、8. 01 (1H, dd)、7. 50 (1H, dd)、7. 46 (1H, d)、7. 35 (1H, d)、7. 24~7. 17 (2H, m)、4. 26 (2H, q)、1. 39 (3H, t)

15 MS (APCI, positive)

m/z : 274, 276 [M+H]⁺

(N-エチル-3-(3-トリフルオロメタンスルホニルオキシフェニル)カルバゾール)

20 フレームドライ、アルゴン置換したシュレンク管中にN-エチル-3-ブロモカルバゾール 1. 00 gを3. 2m1の脱水エーテルに溶解させた。この溶液を-78℃に冷却し2. 4m1のn-ブチルリチウム (2. 64Mヘキサン溶液) を滴下した。0℃に昇温し1時間攪拌した後、再度-78℃に冷却し、マグネシウム0. 4 gと1, 2-ジブロモエタン0. 8 gから調製した臭化マグネシウムのエーテル溶液を滴下した。室温まで昇温し12時間攪拌した後、この反応溶液を臭化リチウム0. 28 g、3-トリフルオロメタンスルホキシブロモベンゼン0. 82 g、ジクロロ[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]パラジウム(II) 0. 09 gを脱水ジエチルエーテル2m1に懸濁させ、0

℃に冷却した溶液に滴下した。7時間攪拌した後、20m1の水を滴下し分液した。水相を40m1のトルエンで2回抽出し、水相を合わせ水、飽和食塩水で洗浄した後濃縮したところ、1.61gの粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製（展開溶媒 ヘキサン：酢酸エチル=25:1）したところ、0.33gのN-エチル-3-(3-ブロモフェニル)カルバゾールを得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz)

δ 8.28 (1H, br s)、8.17 (1H, dd)、7.86 (1H, br s)、7.68~7.61 (2H, m)、7.52~7.16 (6H, m)、4.39 (2H, q)、1.45 (3H, t)

MS (APCI, positive)

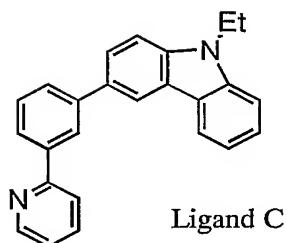
m/z : 350, 352 [M+H]⁺

(配位子Cの合成)

フレームドライ、アルゴン置換したシュレンク管中にN-エチル-3-(3-ブロモフェニル)カルバゾール0.30gを0.9m1の脱水ジエチルエーテルに溶解させ-78℃に冷却した。この溶液にn-ブチルリチウム(2.64Mヘキサン溶液)0.4m1を滴下した後、-10℃まで昇温し1時間攪拌した後、再び-78℃まで冷却した。この溶液に2-フルオロピリジン0.08gを0.9m1の脱水ジエチルエーテルに溶解させた溶液を滴下した。徐々に室温まで昇温し12時間攪拌した後、水5m1加えて分液した。水相を5m1のトルエンで3回抽出し、有機相を合わせ濃縮したところ、0.39gの粗生成物を得た。

MS (APCI, positive)

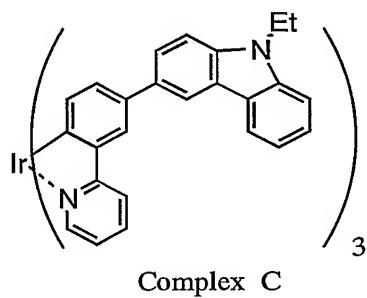
m/z : 349 [M+H]⁺



(錯体Cの合成)

上記錯体Bの合成において、配位子Bの代わりに配位子Cを用いることによ

り、錯体Cを合成することができる。



＜発光強度の測定＞

上記で合成した高分子発光体Aの0.2 wt %クロロホルム溶液を石英
上にスピンコートして薄膜を作製した。この薄膜の発光スペクトルを蛍光分光光
度計 (JOBIN YVON/SPEX社製 FL3-221 TAU 蛍光分
光光度計) を用いて測定した。なお、発光強度の算出には350 nmで励起した
時の発光スペクトルを用いた。横軸に波数をとてプロットした発光スペクトル
の面積を350 nmでの吸光度で割ることにより発光強度の相対値を求めた。測
定結果を以下に示す。

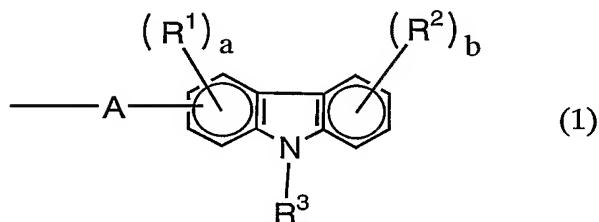
発光強度

発光波長 (nm)	相対強度
450	1. 97
476	1. 78
523	1. 67

請求の範囲

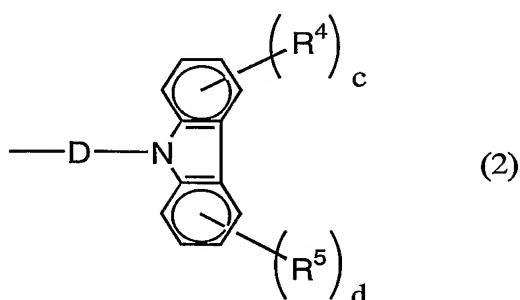
1. 3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有し、かつ下記式(1)または(2)で示される1価の基を有することを特徴とする金属錯体化合物。

5



(式中、Aは、単結合または共役系の2価の基である。R¹およびR²はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。R³は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、または1価の複素環基を示す。aは、0～3の整数を示す。bは、0～4の整数を示す。aが2以上の場合、複数あるR¹は、同一であっても、異なっていてもよい。bが2以上の場合、複数あるR²は、同一であっても、異なっていてもよい。)

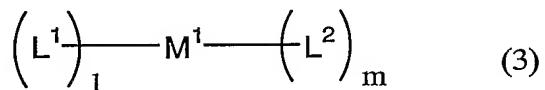
20



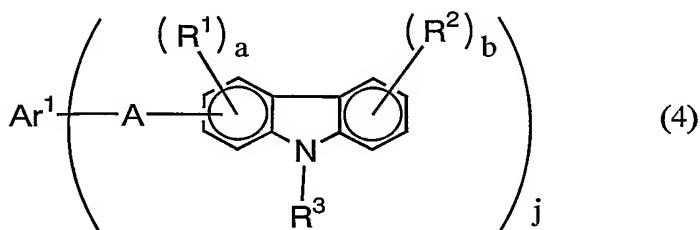
(式中、Dは、単結合または共役系の2価の基である。R⁴およびR⁵は、それ

ぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。
 5 c、dは、それぞれ独立に0～4の整数を示す。cが2以上の場合、複数あるR⁴は、同一であっても、異なっていてもよい。dが2以上の場合、複数あるR⁵は、同一であっても、異なっていてもよい。)

10 2. 下記式(3)で示され、3重項励起状態からの発光を有することを特徴とする錯体。

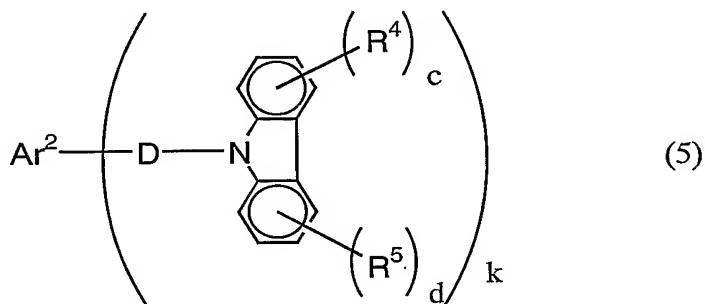


(ここで、M¹は、原子番号50以上の原子で、スピン-軌道相互作用により本錯体において1重項状態と3重項状態間の項間交差を起こしうる金属を示す。L¹は、以下の式(4)または式(5)で示される配位子を示す。L²は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および/または燐原子の1つ以上でMと結合する配位子、ハロゲン原子または水素原子を示す。1は1～3の整数を示す。mは、0～3の整数を示す。1が2以上の場合、複数あるL¹は、同一であっても、異なっていてもよい。mが2以上の場合、複数あるL²は、同一であっても、異なっていてもよい。また、1+mは2～6の整数である。)



(ここで、Ar¹は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および/または

燐原子の1つ以上でM¹と結合し、j個のAと結合する配位子の残基である。jは、1～3の整数を示す。A、R¹～R³、aおよびbはそれぞれ上記(1)式中のものと同じ。)



(ここで、 Ar^2 は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および／または燐原子の1つ以上で M^1 と結合し、 k 個のDと結合する配位子の残基である。 k は、1～3の整数を示す。D、 R^4 、 R^5 、c およびd は、それぞれ上記(2)式中のものと同じ。)

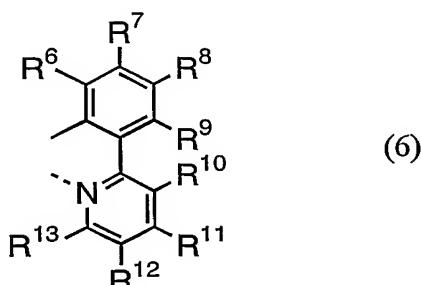
10 3. L^1 が上記式(4)で示される配位子であることを特徴とする請求項2に記載の錯体。

4. L^1 が上記式(5)で示される配位子であり、かつDが共役系の2価の基であることを特徴とする請求項2に記載の錯体。

5. L^1 が少なくとも 1 つの窒素原子および／または少なくとも 1 つの炭素原子で M^1 と結合することを特徴とする請求項 2～4 に記載の錯体。

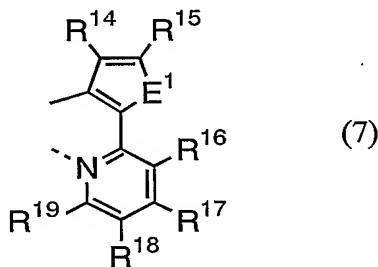
6. Li^+ が多座配位子であることを特徴とする請求項 5 に記載の錯体。

7. Ar¹ または Ar² が下記式 (6) または (7) で示される 1 値 2 座の配位子であることを特徴とする請求項 2 ~ 6 に記載の錯体。



(ここで式中、 $R^{6\sim 13}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、1価の複素環基、または上記式(1)もしくは式(2)で示される基を示す。 $R^{6\sim 13}$ のうち少なくとも1つは上記式(1)、または式(2)で示される基である。)

10



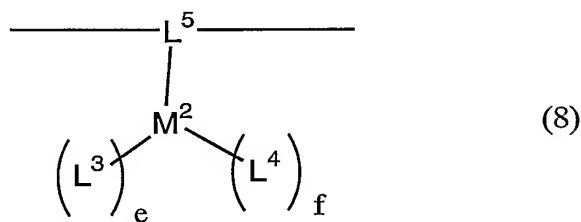
(ここで式中、 E^1 は酸素原子または硫黄原子を示す。 $R^{14\sim 19}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、1価の複素環基、または上記式(1)もしくは式(2)で示される基を示す。 $R^{14\sim 19}$ のうち少なくとも1つは上記式(1)、または式(2)で示される基である。)

8. M^1 がイリジウム原子、白金原子、金原子またはユーロピウム原子であることを特徴とする請求項2～7に記載の錯体。

9. 陽極および陰極からなる電極間に、請求項2～8に記載の錯体を含有する層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

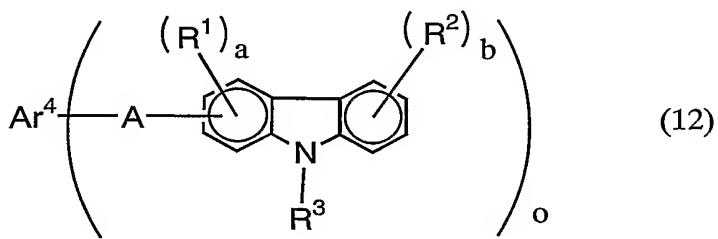
10. 高分子発光体であって、該発光体がその主鎖または側鎖に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有し、かつ上記一般式(1)または(2)で示される1価の基を有することを特徴とする高分子化合物。

11. 下記式(8)、(9)または(10)で示される繰り返し単位を有し、
5 可視領域に発光を有することを特徴とする請求項10に記載の高分子化合物。



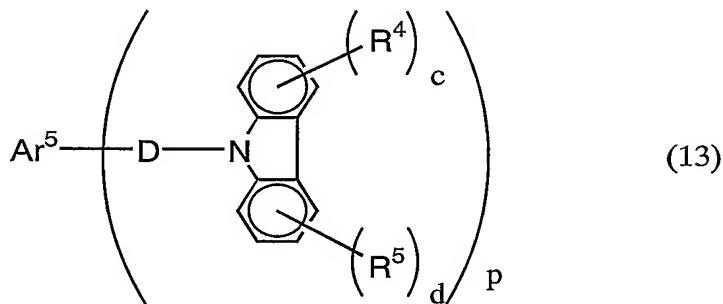
(ここで、M²は、原子番号50以上の原子で、スピン-軌道相互作用により本錯体において1重項状態と3重項状態間の項間交差を起こしうる金属を示す。

10 L³は、下記式(12)または(13)で示される配位子を示す。L⁴は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および/または燐原子の1つ以上でM²と結合する配位子、ハロゲン原子または水素原子を示す。eは1~3の整数を示す。fは、0~3の整数を示す。L⁵は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および/または燐原子の1つ以上でM²と結合する配位子であり、かつ2つの結合手により隣接する2つの繰り返し単位と共有結合を有している。eが2以上の場合、複数あるL³は、同一であっても、異なっていてもよい。fが2以上の場合、複数あるL⁴は、同一であっても、異なっていてもよい。また、e+fは1~5の整数である。)

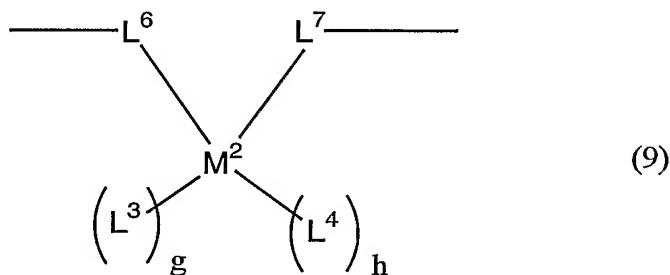


(ここで、Ar⁴は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および/または燐原子の1つ以上でM²と結合し、○個のAと結合する配位子の残基である。○

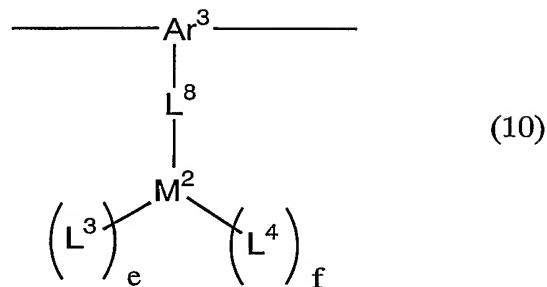
は、1～3の整数を示す。A、R¹～R³、aおよびbはそれぞれ(1)式中のものと同じ。)



5 (ここで、Ar⁵は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および／または
燐原子の1つ以上でM²と結合し、p個のDと共有結合を有する配位子の残基で
ある。pは、1～3の整数を示す。D、R⁴、R⁵、cおよびdは、それぞれ上
記(2)式中のものと同じ。)



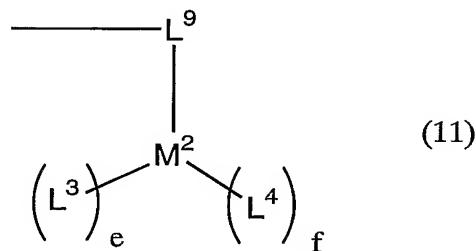
10 (ここで、M²、L³およびL⁴は上記(8)式中のものと同じ。L₆およびL₇は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および／または燐原子の1つ以上でMと結合する配位子であり、かつ1つの結合手により、隣接する1つの繰返し単位とそれぞれ共有結合をしている。gは1～3の整数、hは0～3の整数を示す。gが2以上の場合、複数あるL³は同一であっても異なるっていてもよい。hが2以上の場合、複数あるL⁴は同一であっても異なるっていてもよい。また、g+hは1～4の整数である。)



(ここで、 M^2 、 L^3 、 L^4 、 e および f は上記（8）式中のものと同じである。

Ar^3 は、3価の芳香族基、または3価の複素環基である。 L^8 は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および／または燐原子の1つ以上で M^2 と結合する配位子であり、かつ1つの結合手により、 Ar^3 と共有結合をしている。)

12. 高分子末端に下記式（11）で示される構造を有し、可視領域に燐光を有することを特徴とする請求項10に記載の高分子化合物。

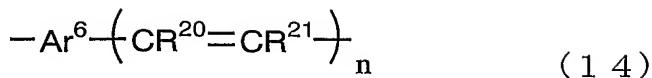


10 (ここで、 M^2 、 L^3 、 L^4 、 e および f は上記（8）式中のものと同じ。 L^9 は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子および／または燐原子の1つ以上で M^2 と結合する配位子であり、かつ1つの結合手により、高分子末端に共有結合をしている。)

13. 3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有し、かつ該金属錯体構造とは別の繰返し単位上に上記式（1）または（2）で示される1価の基を有することを特徴とする請求項10に記載の高分子化合物。

14. 主鎖が共役系高分子であることを特徴とする請求項10～13に記載の高分子化合物。

15. 下記一般式（14）で示される繰返し単位を含むことを特徴とする請求項14に記載の高分子化合物。

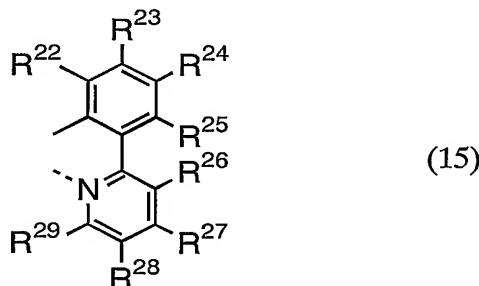


(式中、 Ar^6 は、アリーレン基または2価の複素環基を示す。 R^{20} および R^{21} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基、またはシアノ基を示す。 Ar^6 上の置換基、 R^{20} および R^{21} のうち、少なくとも1つは上記式(1)または(2)で示される基を示す。 n は0または1である。)

16. 3重項励起状態からの発光を示す金属錯体部分の配位子の少なくとも1つが窒素原子および／または炭素原子で金属と結合することを特徴とする請求項10～15に記載の高分子化合物。

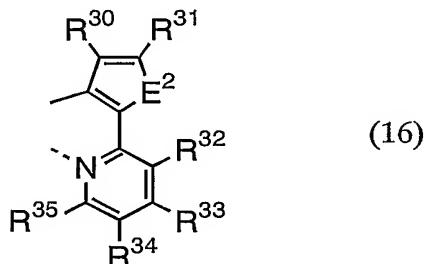
17. 3重項励起状態からの発光を示す金属錯体部分の配位子の少なくとも1つが多座配位子であることを特徴とする請求項10～16に記載の高分子化合物。

18. 3重項励起状態からの発光を示す金属錯体部分の配位子の少なくとも1つが下記式(15)または(16)で示される1価2座の配位子であることを特徴とする請求項10～16に記載の高分子化合物。



(ここで式中、 $\text{R}^{22} \sim \text{R}^{29}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。 $\text{R}^{22} \sim \text{R}^{29}$ のうち少なくとも1つ

は主鎖または側鎖との結合手である。)



(ここで式中、E²は酸素原子または硫黄原子を示す。R³⁰～R³⁵はそれぞれ独

5 立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。R³⁰～R³⁵のうち少なくとも1つは主鎖または側鎖との結合手である。)

10 19. 3重項励起状態からの発光を示す金属錯体部分の中心金属がイリジウム原子、白金原子、金原子またはユーロピウム原子であることを特徴とする請求項
10～18に記載の高分子化合物。

15 20. 陽極および陰極からなる電極間に、請求項10～19に記載の高分子化合物を含有する層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子
。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03494

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F15/00, C08G61/12, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F15/00, C08G61/12, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	WO 03/001616 A2 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA), 03 January, 2003 (03.01.03), Full text & JP 2003-171391 A & JP 2003-147021 A	10, 13, 16-20
X, P	WO 02/081488 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH.), 17 October, 2002 (17.10.02), Full text & DE 10116962 A	1, 2, 4-9
X, P	Qidan LING, Mujiie YANG, Wengong ZHANG, Hongzhen LIN, Gui YU, Fenglian BAI, "PL and EL properties of a novel Eu-containing copolymer", Thin Solid Films, 2002, Vol.417, No.1-2, pages 127 to 131	10, 13, 16-20

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 July, 2003 (14.07.03)Date of mailing of the international search report
05 August, 2003 (05.08.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03494

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	Wai-yeung WONG, Guo-liang LU, Ka-ho CHOI, Jian-xin SHI, "Syntheses and Electronic Properties of New Photoluminescent Platinum-Containing Poly(phenylenes) with 9,9-Dihexylfluorene and 9-Butylcarbazole Units", <i>Macromolecules</i> , 2002, Vol. 35, No. 9, pages 3506 to 3513	1-3, 5, 8, 9
X	Qidan LING, Mujie YANG, Zhefu WU, Xianmin ZHANG, Lianhui WANG, Wengong ZHANG, "A novel high photoluminescence efficiency polymer incorporated with pendant europium complexes", <i>Polymer</i> , 2001, Vol. 42, No. 10, pages 4605 to 4610	10-20
X	M.J.YANG, Q.D.LING, W.Q.LI, Y.WANG, R.G.SUN, Q.B.ZHENG, A.J.EPSTEIN, "Eu complex-based multiple-quantum-well electroluminescent devices as voltage indicators", <i>Materials Science and Engineering B</i> , 2001, Vol.B85, No.2-3, pages 100 to 103	10-20
X	Matthew R.ROBINSON, Marie B.O'REGAN, Guillermo C. BAZAN, "Synthesis morphology and optoelectronic properties of tris [(N-ethylcarbazolyl)(3',5'-hexyloxybenzoyl)methane] (phenanthroline)-europium", <i>Chemical Communications</i> , 2000, No. 17, pages 1645 to 1646	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C07F15/00, C08G61/12, C09K11/06, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C07F15/00, C08G61/12, C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, P	WO 03/001616 A2 (SHOWA DENKO K.K.) 2003.01.03 全文 & JP 2003-171391 A & JP 2003-147021 A	10, 13, 16-20
X, P	WO 02/081488 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTOR S GMBH) 2002.10.17 全文 & DE 10116962 A	1, 2, 4-9
X, P	Qidan LING, Mujie YANG, Wengong ZHANG, Hongzhen LIN, Gui YU, Fenglian BAI, "PL and EL properties of a novel Eu-containing copo,	10, 13, 16-20

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 07. 03

国際調査報告の発送日

05.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許序審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4H 9165



電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, P	lymer", Thin Solid Films, 2002, Vol. 417, No. 1-2, p. 127-131	
X	Wai-yeung WONG, Guo-liang LU, Ka-ho CHOI, Jian-xin SHI, "Synthesis and Electronic Properties of New Photoluminescent Platinum-Containing Polyynes with 9,9-Dihexylfluorene and 9-Butylcarbazole Units", Macromolecules, 2002, Vol. 35, No. 9, p. 3506-3513	1-3, 5, 8, 9
X	Qidan LING, Mujie YANG, Zhefu WU, Xianmin ZHANG, Lianhui WANG, Weigong ZHANG, "A novel high photoluminescence efficiency polymer incorporated with pendant europium complexes", Polymer, 2001, Vol. 42, No. 10, p. 4605-4610	10-20
X	M. J. YANG, Q. D. LING, W. Q. LI, Y. WANG, R. G. SUN, Q. B. ZHENG, A. J. EPSTEIN, "Eu complex-based multiple-quantum-well electroluminescent devices as voltage indicators", Materials Science and Engineering B, 2001, Vol. B85, No. 2-3, p. 100-103	10-20
X	Matthew R. ROBINSON, Marie B. O'REGAN, Guillermo C. BAZAN, "Synthesis, morphology and optoelectronic properties of tris[(N-ethylcarbazolyl)(3',5'-hexyloxybenzoyl)methane](phenanthroline)-europium", Chemical Communications, 2000, No. 17, p. 1645-1646	1-9

DERWENT-ACC-NO: 2003-902982**DERWENT-WEEK:** 200918*COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Metal complex used for organic luminescent devices and polymer light emitting diodes, has a metal complex structure that permits triplet luminescence and a specific monovalent group

INVENTOR: DOI H; DOI S ; KOBAYASHI S ; MIKAMI S ; MIKAMI T

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO CHEM CO LTD [SUMO]

PRIORITY-DATA: 2002JP-086173 (March 26, 2002) , 2002JP-086174 (March 26, 2002)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
WO 03084973 A1	October 16, 2003	JA
JP 2004002344 A	January 8, 2004	JA
JP 2004002755 A	January 8, 2004	JA
AU 2003220974 A1	October 20, 2003	EN
GB 2404380 A	February 2, 2005	EN
DE 10392453 T0	April 14, 2005	DE
US 20050147843 A1	July 7, 2005	EN
TW 200305633 A	November 1, 2003	ZH
GB 2404380 B	August 23, 2006	EN
GB 2424420 A	September 27, 2006	EN
GB 2424420 B	February 7, 2007	EN
TW 277617 B1	April 1, 2007	ZH
JP 4228741 B2	February 25, 2009	JA

DESIGNATED-STATES: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY
 BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ
 EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID
 IL IN IS KE KG KR KZ LC LK LR LS LT
 LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NI NO
 NZ OM PH PL PT RO RU SC SD SE S G SK
 SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC
 VN YU ZA ZM ZW AT BE BG CH CY CZ DE
 DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE
 IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT RO SD
 SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO2003084973A1	N/A	2003WO- JP03494	March 24, 2003
TW 200305633A	N/A	2003TW- 106272	March 21, 2003
TW 277617B1	N/A	2003TW- 106272	March 21, 2003
AU2003220974A1	N/A	2003AU- 220974	March 24, 2003
DE 10392453T0	N/A	2003DE- 1092453	March 24, 2003
GB 2404380A	N/A	2003WO- JP03494	March 24, 2003
DE 10392453T0	N/A	2003WO- JP03494	March 24, 2003
US20050147843A1	N/A	2003WO- JP03494	March 24, 2003
GB 2404380B	N/A	2003WO- JP03494	March 24, 2003
JP2004002344A	N/A	2003JP- 084772	March 26, 2003
JP2004002755A	N/A	2003JP- 084773	March 26, 2003
JP 4228741B2	N/A	2003JP- 084773	March 26, 2003

US20050147843A1	N/A	2004US-508861	September 24, 2004
GB 2404380A	N/A	2004GB-023314	October 20, 2004
GB 2404380B	N/A	2004GB-023314	October 20, 2004
GB 2424420A	N/A	2006GB-012640	June 26, 2006
GB 2424420B	Based on	2006GB-012640	June 26, 2006

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C07F15/00 20060101
CIPP	C07F15/00 20060101
CIPP	C09K11/06 20060101
CIPP	H01L51/50 20060101
CIPS	C07D401/10 20060101
CIPS	C07D409/14 20060101
CIPS	C07F15/00 20060101
CIPS	C07F15/00 20060101
CIPS	C07F9/50 20060101
CIPS	C07F9/50 20060101
CIPS	C08G61/02 20060101
CIPS	C08G61/02 20060101
CIPS	C08G61/12 20060101
CIPS	C09K11/06 20060101
CIPS	C09K11/06 20060101
CIPS	C09K11/06 20060101
CIPS	C09K11/08 20060101

CIPS	H01L51/30	20060101
CIPS	H01L51/30	20060101
CIPS	H01L51/50	20060101
CIPS	H05B33/14	20060101
CIPS	H05B33/14	20060101
CIPS	H05B33/14	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 03084973 A1

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A metal complex which has a metal complex structure permitting luminescence from the triplet excited state, and a specific monovalent group, is new.

DESCRIPTION - A metal complex which has a metal complex structure permitting luminescence from the triplet excited state, and a specific monovalent group, is new. The specific monovalent group is of formula (I) or (II).

A, D = single bond or divalent conjugated group ;

R1, R2, R4, R5 = halogen atom, alkyl, alkoxy, alkylthiol, alkyl amino, alkyl silyl, aryl, aryloxy, arylthio, arylamino, arylsilyl, aryl alkyl, arylalkoxy, arylalkylthio group, monovalent heterocyclic group or 9 other groups ;

a = 0, 1, 2 or 3 ;

b, c, d = 0, 1, 2, 3 or 4

USE - The metal complex used for organic luminescent devices or polymer light emitting diodes.

ADVANTAGE - The organic luminescent devices have excellent light emitting efficiency.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

ORGANIC CHEMISTRY

Preferred Complex : The metal complex is represented by general formula (III) .

(L1)^l-M1-(L2)^m (III)

M1 = atom having an atomic number of 50 or higher in which crossing between singlet and triple states by spin-interaction is permitted (preferably In, Pt, Au or Eu) ;

L1 = ligand represented by (IV) or (V) ;

L2 = ligand bonding to M1 via N, O, C, S and/or P atom ;

l = 1, 2 or 3 ;

m = 0, 1, 2 or 3 ;

Ar1 = residue group of ligand bonding with m and k D's via N, O, C, S and/or P atoms ;

Ar2 = residue group of ligand bonding with M1 and j A's via N, O, C, S and/or P atoms ;

j = 1, 2 or 3.

Ar1 or Ar2 is represented by general formula (VI) or (VII) .

R6 - R13, R14 - R19 = H, halogen atom, alkyl, alkoxy, alkylthiol, alkyl amino, alkyl silyl, aryl, aryloxy, arylthio, arylamino, arylsilyl, aryl alkyl, arylalkoxy, arylalkylthio group, monovalent heterocyclic group or 9 other groups

POLYMERS

Preferred Polymer : The polymer contains repeat units represented by general formula (VIII), (IX) or (X) and

emits phosphorescence in the visible region.

M2 = atom having an atomic number of 50 or higher in which crossing between singlet and triple states by spin-interaction is permitted ;

L3 = ligand represented by (XII) or (XIII) ;

L4 = ligand bonding to M2 via N, O, C, S and/or P atom ;

e = 1, 2 or 3 ;

f, h = 0, 1, 2 or 3 ;

Ar1 = residue group of ligand bonding with m and k D's via N, O, C, S and/or P atoms ;

Ar4 = residue group of ligand bonding with M2 and o A's via N, O, C, S and/or P atoms ;

o = 1, 2 or 3 ;

Ar5 = residue group of ligand bonding with M2 and p D's via N, O, C, S and/or P atoms ;

p, g = 1, 2 or 3 ;

Ar3 = trivalent aromatic group or trivalent heterocyclic group ;

L8 = ligand bonding to M2 via N, O, C, S and/or P atom.

An organic electroluminescent device has a layer containing the invented metal complex between cathode and anode electrodes. A polymer emitter has the invented metal complex structure in the main or branched chain and contains the monovalent group represented by (I) or (II).

A metal complex (A) was synthesized according to the following reaction scheme. This complex was dissolved in chloroform. The chloroform solution containing 0.2 wt% of

the metal complex (A) was coated on a quartz plate. The emission had relative intensities of 1. 97 at 450 nm, 1.78 at 476 nm and 1.67 at 523 nm when the obtained thin film was exciting by light (relative intensity = 1) at 350 nm.

TITLE-TERMS: METAL COMPLEX ORGANIC LUMINESCENT DEVICE
POLYMER LIGHT EMIT DIODE STRUCTURE PERMIT
TRIPLET SPECIFIC MONOVALENT GROUP

DERWENT-CLASS: A85 E11 E12 L03 U11 U12 U14 X26

CPI-CODES: A12-E11; A12-E11A; E05-E01; E05-L; E05-M; E05-N; L03-G05F; L04-E03A;

EPI-CODES: U11-A15B; U12-A01A1X; U12-B03C; U14-J;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code A677 A923 D011 D019 E100 E199 F012 F019 F431 F499 G013 G015 G019 G100 H1 H143 H2 H203 M1 M111 M113 M119 M121 M129 M144 M280 M320 M411 M424 M513 M523 M533 M540 M710 M781 Q130 Q140 Q454 R023 R043 Specific Compounds RAC94P Registry Numbers 804862

Chemical Indexing M3 *02* Fragmentation Code A677 A678 A679 A763 A923 D010 D011 D013 D014 D019 D020 D021 D022 D023 D024 D025 D029 D040 D049 D300 D399 E100 E199 E400 E499 E600 E699 F010 F011 F012 F013 F014 F015 F016 F019 F020 F021 F029 F111 F199 F211 F299 F421 F431 F499 G001 G002 G010 G011 G012 G013 G015 G016 G017 G018 G019 G020 G021 G022 G029 G040 G050 G100 G111 G112 G113 G221 G299 H1 H103 H121 H122 H123 H141 H142 H143 H181 H182 H183 H2 H201 H202 H203 M112 M114 M115 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M143 M144 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342 M351 M361

M391 M392 M393 M411 M417 M424 M511 M512
M513 M520 M521 M522 M523 M530 M531 M532
M533 M540 M710 M781 Q130 Q140 Q454 R023
R043 Markush Compounds 011289903

Chemical Indexing M3 *03* Fragmentation
Code A677 A678 A679 A763 A923 B614 B720
B744 B831 B832 B833 D010 D011 D013 D014
D019 D020 D021 D022 D023 D024 D025 D029
D040 D049 D300 D399 E100 E199 E400 E499
E600 E699 F010 F011 F012 F013 F014 F015
F019 F020 F021 F029 F111 F199 F211 F299
F421 F431 F499 G001 G002 G010 G011 G012
G013 G015 G016 G017 G019 G020 G021 G022
G029 G040 G050 G100 G111 G112 G113 G221
G299 H1 H102 H103 H121 H122 H123 H141
H142 H143 H181 H182 H183 H2 H201 H202
H203 H541 H542 H543 H594 H599 M112 M114
M115 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129
M143 M144 M149 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M273 M280 M281 M282
M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320
M321 M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342
M351 M361 M373 M391 M392 M393 M411 M417
M424 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M523
M530 M531 M532 M533 M540 M710 M781 Q130
Q140 Q454 R023 R043 Markush Compounds
011289902

Chemical Indexing M3 *04* Fragmentation
Code A677 A678 A679 A763 A923 B614 B720
B744 B831 B832 B833 D010 D011 D013 D014
D019 D020 D021 D022 D023 D024 D025 D029
D040 D049 D300 D399 E100 E199 E400 E499
E600 E699 F010 F011 F012 F013 F014 F015
F019 F020 F021 F029 F111 F199 F211 F299
F421 F431 F499 G001 G002 G010 G011 G012
G013 G015 G016 G017 G019 G020 G021 G022
G029 G040 G050 G100 G111 G112 G113 G221
G299 H1 H102 H103 H121 H122 H123 H141
H142 H143 H181 H182 H183 H2 H201 H202

H203 H541 H542 H543 H594 H599 H600 H608
H609 H641 H642 H643 M112 M114 M115 M119
M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M141
M143 M144 M149 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M250 M271 M272
M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313
M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331
M332 M333 M340 M342 M351 M361 M391 M392
M393 M411 M417 M424 M511 M512 M513 M520
M521 M522 M523 M530 M531 M532 M533 M540
M710 M781 Q130 Q140 Q454 R023 R043
Markush Compounds 011289901

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 018 ; D01
D07 D11 D10 D25 D22 D79 D41
D50 D61*R D69 D68 F04 F07*R
F34 F83 F86 P* 5A Gm 7A*R;
P1854;

Polymer Index [1.2] 018 ;
ND01; Q9999 Q7512; B9999
B4308 B4240;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2003-256466

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2003-721142